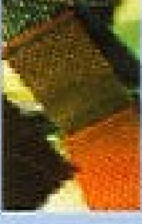
中国材料工程大典

中国机械工程学会　中国材料研究学会

中国材料工程大典编委会

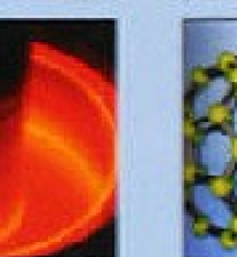


徐滨士　刘世参　主编













CHINA MATERIALS ENGINEERING CANON

中国材料工程大典

中国机械工程学会 中国材料研究学会

中国材料工程大典编委会

第17卷 材料表面工程（下）

徐滨士　刘世参 主编



化学工业出版社

·北　京·

（京）新登字 039 号

内容简介

中国材料工程大典是中国机械工程学会和中国材料研究学会共同组织全国 39 位院士、百余位各学科带头人、千余位材料工程专家共同执笔编写，全面反映当今国内外材料工程领域发展的最新资料和最新成果，集实用性、先进性和权威性于一体的大型综合性工具书。中国材料工程大典包括材料工程基础、钢铁材料工程、有色金属材料工程、高分子材料工程、无机非金属材料工程、复合材料工程、信息功能材料工程、粉末冶金材料工程、材料热处理工程、材料表面工程、材料铸造成形工程、材料塑性成形工程、材料焊接工程、材料特种加工成形工程、材料表征与检测技术等内容，涵盖了材料工程的各个领域，将最新的实用数据（特别是与国际接轨的标准数据）、图表与先进实用的科研成果系统地集合起来，并附应用实例，充分展示了材料工程各领域的现状和未来。中国材料工程大典不仅可以满足现代企业正确选材，合理用材，应用先进的材料成形加工技术，提高产品质量和性能，降低产品成本，增强产品市场竞争力的需要，而且对推动中国材料科学与材料成形加工技术的不断创新，促进制造业的发展，提高我国制造业的竞争能力，具有重要的现实意义。

本书为第 17 卷，材料表面工程（下）。主要内容包括：热浸镀、物理化学气相沉积、高能束表面处理、纳米表面工程、材料的封存与包装、单一表面工程技术和复合表面工程技术的选用原则、不同服役工况下的涂覆材料设计及表面工程技术经济分析等。

本书主要供具有大专以上文化水平，从事材料工程研究的工程技术人员在综合研究和处理材料表面工程的各类技术问题时使用，起备查、提示和启发的作用，也可供研究人员、理工院校的有关师生参考。

图书在版编目（CIP）数据

中国材料工程大典．第 17 卷，材料表面工程．下/徐滨士，刘世参主编．—北京：化学工业出版社，2005.8
ISBN 7-5025-7319-4

Ⅰ．中…　Ⅱ．①徐…②刘…　Ⅲ．①材料科学②金属表面处理　Ⅳ．①TB3②TG17

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2005）第 088081 号

中国材料工程大典
第 17 卷
材料表面工程（下）
中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会
徐滨士　刘世参　主编
责任编辑：周国庆　陈志良　李骏带
责任校对：李　林
封面设计：雷嘉琦
*
化学工业出版社出版发行
（北京市朝阳区惠新里 3 号　邮政编码：100029）
购书咨询：(010) 64982530
(010) 64918013
购书传真：(010) 64982630
http://www.cip.com.cn
*
新华书店北京发行所经销
北京蓝海印刷有限公司印装
开本 880mm×1230mm 1/16　印张 42 ½　字数 1899 千字
2006 年 1 月第 1 版　2006 年 1 月北京第 1 次印刷
ISBN 7-5025-7319-4
定价：130.00 元



徐滨士

院士

装甲兵工程学院教授

全军装备维修表面工程研究中心主任

装备再制造技术国防科技重点实验室主任

中国工程院院士



刘世参

少将

装甲兵工程学院教授

国家科技进步二等奖

39位两院院士和1200余位专家教授的知识与经验，编著成7000万字的科技工具书，准能助您获益！

CHINA MATERIALS ENGINEERING CANON

支持单位：

中华人民共和国科学技术部
国防科学技术工业委员会
国家自然科学基金委员会
中国科学技术协会
中国科学院
中国工程院

中国材料工程大典编委会



主任：路甬祥



常务副主任：李成功



总策划：宋天虎





总策划：黄远东



总编辑：李骏带



中国材料工程大典编委会

杨　合（西北工业大学教授）
杨　武（上海材料研究所教授）
杨乃宾（北京航空航天大学教授）
杨才福（钢铁研究总院教授）
杨鸣波（四川大学教授）
杨忠民（钢铁研究总院教授）
杨晓华（福州大学教授）
杨海波（北京科技大学教授）
杨焕文（中国有色金属学会副秘书长、教授）
杨德仁（浙江大学教授）
李　强（福州大学教授）
李　晋（上海材料研究所教授）
李　楠（武汉科技大学教授）
李长久（西安交通大学教授）
李龙土（清华大学教授、院士）
李成功（中国材料研究学会荣誉理事、教授）
李光福（上海材料研究所教授）
李志刚（华中科技大学教授）
李明哲（吉林大学教授）
李明辉（上海交通大学教授）
李学勇（科学技术部副部长）
李虹霞（洛阳耐火材料研究院教授）
李恒德（清华大学教授、院士）
李贺军（西北工业大学教授）
李海军（宁夏东方钽业股份有限公司高级工程师）
李骏带（中国材料工程大典编委会高级工程师）
李鹤林（石油天燃气公司管材研究所教授、院士）
严东生（中科院上海硅酸盐研究所教授、院士）
连克仁（苏州特种加工研究所教授）
肖亚庆（中国铝业公司总经理、教授）
吴　行（装甲兵工程学院教授）
吴　昆（哈尔滨工业大学教授）
吴　诚（上海材料研究所教授）
吴永声（四川大学教授）
吴伟仁（国防科工委科技与质量司司长、研究员）
吴性良（复旦大学教授）
吴科如（同济大学教授）
吴恩熙（中南大学教授）
吴谊群（中科院上海光学机械研究所研究员）
吴智华（四川大学教授）
吴德馨（中科院微电子所研究员、院士）
何光远（原机械工业部部长、教授）
何季麟（宁夏东方有色金属集团公司总裁、院士）
佟晓辉（中国热处理行业协会研究员）
邱　勇（清华大学教授）
邱冠周（中南大学副校长、教授）
邱德仁（复旦大学教授）
余金中（中科院半导体研究所研究员）
邹广田（吉林大学教授、院士）
汪明朴（中南大学教授）
沈　真（中航一集团623所研究员）
沈万慈（清华大学教授）
沈德忠（清华大学教授、院士）
宋天虎（中国机械工程学会秘书长、教授）
张　力（国防科工委经济与协调司副司长、研究员）
张　扬（四川大学教授）
张　华（贵州安大航空锻造公司副总经理）
张　杰（北京科技大学教授）
张　金（中国锻压协会秘书长、教授）
张　峥（北京航空航天大学教授）
张子龙（北京航空材料研究院高级工程师）
张用宾（中国建筑材料科学研究院教授）
张立同（西北工业大学教授、院士）
张永俐（昆明贵金属研究所教授）
张吉龙（中国铝业公司教授）
张旭初（中国材料工程大典编委会教授）
张佐光（北京航空航天大学教授）
张晋远（钢铁研究总院教授）
张康侯（昆明贵金属研究所教授）
张道中（中科院物理研究所教授）
张新民（中南大学教授）
陆燕荪（原机械工业部副部长）
陈　琦（沈阳铸造研究所教授）
陈文哲（福州大学教授）
陈世朴（上海交通大学教授）
陈立泉（中科院物理研究所教授、院士）
陈运远（上海材料研究所教授）
陈志良（化学工业出版社编审）
陈国钧（钢铁研究总院教授）
陈治明（西安理工大学校长、教授）
陈南宁（北京钢铁设计研究总院教授）
陈祝年（山东大学教授）
陈晓慈（中国第二重型机械集团公司副总工程师）
陈涌海（中科院半导体研究所研究员）
陈祥宝（北京航空材料研究院研究员）
陈超志（中国机械工程学会高级工程师）
林慧国（钢铁研究总院教授）
欧阳世翕（中国建筑材料科学研究院教授）
卓尚军（中科院上海硅酸盐研究所研究员）
易建宏（中南大学教授）
罗祥林（四川大学教授）
罗豪甦（中科院上海硅酸盐研究所教授）
果世驹（北京科技大学教授）
周　廉（西北有色金属研究院教授、院士）
周伟斌（化学工业出版社副社长、编审）
周国庆（化学工业出版社副总编辑、编审）
郑有炓（南京大学教授、院士）
柳玉起（华中科技大学教授）

柳百成（清华大学教授、院士）
胡玉亭（太原钢铁集团公司总工程师、教授）
胡正寰（北京科技大学教授、院士）
南策文（清华大学教授）
赵万生（哈尔滨工业大学教授）
赵有文（中科院半导体研究所研究员）
赵国群（山东大学教授）
赵金榜（上海市涂料研究所教授）
赵梓森（武汉邮电科学研究院研究员、院士）
赵慕岳（中南大学教授）
钟群鹏（北京航空航天大学教授、院士）
施东成（北京科技大学教授）
施剑林（中科院上海硅酸盐研究所教授）
姜不居（清华大学教授）
姜晓霞（中科院金属研究所研究员）
祖荣祥（钢铁研究总院教授）
姚　燕（中国建筑材料科学研究院院长、教授）
贺守华（国防科工委经济与协调司处长）
耿　林（哈尔滨工业大学教授）
聂大钧（宁夏东方有色金属集团公司教授）
贾成厂（北京科技大学教授）
顾冬红（中科院上海光学机械研究所研究员）
夏巨谌（华中科技大学教授）
夏志华（北京有色金属研究总院教授）
俸培宗（化学工业出版社社长、编审）
徐匡迪（中国工程院院长、院士）
徐廷献（天津大学教授）
徐建军（四川大学教授）
徐祖耀（上海交通大学教授、院士）
徐家文（南京航空航天大学教授）
徐跃明（中国机械工程学会热处理学会研究员）
徐滨士（装甲兵工程学院教授、院士）
殷树言（北京工业大学教授）
翁宇庆（中国金属学会理事长、教授）
郭会光（太原重机学院教授）
郭景杰（哈尔滨工业大学教授）
高瑞萍（国家自然科学基金委员会研究员）
栾恩杰（国防科工委专家咨询委主任、研究员）
唐仁政（中南大学教授）
唐汝钧（上海材料研究所教授）
唐志玉（四川大学教授）
唐昌世（首都钢铁集团公司教授）
益小苏（北京航空材料研究院教授）
涂善东（南京工业大学教授）
黄　勇（清华大学教授）
黄天佑（清华大学教授）
黄玉东（哈尔滨工业大学教授）
黄本立（厦门大学教授、院士）
黄远东（中国材料工程大典编委会高级工程师）
黄伯云（中南大学校长、院士）
黄校先（中科院上海硅酸盐研究所教授）
黄培云（中南大学教授、院士）
曹勇家（钢铁研究总院教授）
曹湘洪（中国石油化工股份有限公司董事、院士）
龚七一（中国化工学会秘书长、教授）
崔　健（上海宝钢集团公司副总经理、教授）
康喜范（钢铁研究总院教授）
梁　齐（上海交通大学教授）
梁　军（哈尔滨工业大学教授）
梁志杰（装甲兵工程学院高级工程师）
屠海令（北京有色金属研究总院院长、教授）
隋同波（中国建筑材料科学研究院教授）
韩凤麟（中机协粉末冶金分会教授）
彭艳萍（国防科工委科技与质量司高级工程师）
葛子干（北京航空材料研究院院长、教授）
董　瀚（钢铁研究总院教授）
董汉山（英国伯明翰大学教授）
董首山（中科院金属研究所研究员）
董祖珏（机械科学研究院教授）
董湘怀（上海交通大学教授）
蒋力培（北京石油化工学院教授）
蒋建平（浙江大学教授）
傅绍云（中科院理化技术研究所研究员）
储君浩（上海技术物理研究所教授）
谢邦互（四川大学教授）
谢里阳（东北大学教授）
谢建新（北京科技大学副校长、教授）
鄢国强（上海材料研究所教授）
雷天民（西安理工大学教授）
路甬祥（中国机械工程学会理事长、院士）
解应龙（哈尔滨焊接技术培训中心教授）
解思深（中科院物理研究所教授、院士）
雍歧龙（钢铁研究总院教授）
蔡中义（吉林大学教授）
潇　玄（上海交通大学教授）
谭　抚（中国硅酸盐学会副秘书长、教授）
熊守美（清华大学教授）
薪常青（中科院物理研究所教授）
樊东黎（中国热处理行业协会教授）
黎文献（中南大学教授）
颜永年（清华大学教授）
颜鸣皋（北京航空材料研究院教授、院士）
潘正安（化学工业出版社总编辑、编审）
潘叶金（中南大学教授）
潘振甦（中科院上海硅酸盐研究所教授）
潘健生（上海交通大学教授、院士）
燕　瑛（中国复合材料学会秘书长、教授）
戴国强（科学技术部高新司副司长）

鸣　　谢

在编写过程中，得到以下部门和单位的支持和协作，使《中国材料工程大典》得以顺利编撰完成。在此，中国材料工程大典编委会代表全体作者表示衷心感谢！

支持部门：中华人民共和国科学技术部
国防科学技术工业委员会
国家自然科学基金委员会
中国科学技术协会
中国科学院
中国工程院

协作单位

钢铁研究总院
北京有色金属研究总院
北京航空材料研究院
中国建筑材料科学研究院
中国科学院金属研究所
中国科学院上海硅酸盐研究所
上海宝钢集团公司
中国石油化工集团公司
中国铝业公司
清华大学
中南大学
太原钢铁集团公司
西北有色金属研究院
宁夏东方有色金属集团公司
华中科技大学
中国第二重型机械集团公司
北京科技大学
北京航空航天大学
中国航天集团第703研究所
中国特种设备检测研究中心
哈尔滨工业大学
贵州安大航空锻造公司
东北大学
西安重型机械研究所
中国科学院半导体研究所
四川大学
北京航空制造工程研究所
中国科学院物理研究所
西北工业大学
北京矿冶研究总院
沈阳铸造研究所
江苏法尔胜公司

序

材料是当代社会经济发展的物质基础，也是制造业发展的基础和重要保障。进入21世纪以来，随着经济全球化的发展和中国的崛起，现代制造业的重心正不断向中国转移。据统计，今天中国制造业直接创造国民生产总值的1/3以上，约占全国工业生产的4/5，为国家财政提供1/3以上的收入，占出口总额的90%。但是与发达国家相比，我国制造业的水平不高、自主创新能力不足、高端市场竞争力还不强。我国虽然已是世界制造业大国，但还不是世界制造业强国。在有关因素中，材料工程基础薄弱是制约我国制造业发展的关键因素。广义的材料工程包括材料制备、测试和加工成形过程。为了提高我国制造业的水平和竞争力，突破材料工程这个薄弱环节，中国机械工程学会和中国材料研究学会牵头，会同中国金属学会、中国化工学会、中国硅酸盐学会、中国有色金属学会、中国复合材料学会共同组织编撰《中国材料工程大典》（简称《材料大典》），其目的是力图为我国制造业提供一部集科学性、先进性和实用性于一体的综合性专业工具书。以满足广大科技工作者的迫切需求，为科技自主创新和我国制造业的崛起加强技术基础。

经过5年多的艰苦努力，《材料大典》终将出版了。这部共26卷约7000万字的巨著，是39位两院院士和1200余位参编专家教授们辛勤劳动的智慧结晶。有的作者为此牺牲了健康，如一位退休了的总工程师，为了把他多年的研究成果和实践经验写成书稿，由于长时间写作，导致眼睛视网膜脱落……。这种敬业精神与坚强毅力是值得我们学习铭记的。借此机会，我们要感谢中国金属学会、中国化工学会、中国硅酸盐学会、中国有色金属学会、中国复合材料学会的支持。这些学会的众多专家教授积极参与了《材料大典》编写工作，与中国机械工程学会和中国材料研究学会的专家教授一起完成这项艰巨任务，从而使《材料大典》在完整性与先进性、科学性与实用性的结合上得到了加强；我们要感谢科学技术部、国防科学技术工业委员会、国家自然科学基金委员会、中国科学技术协会、中国科学院、中国工程院，以及各协作单位对编写工作的大力支持和积极帮助；我们也要感谢师昌绪院士等顾问的殷切指导，他们在编委会的两次工作会议上提出了许多重要的意见和建议，平时也给予了经常关心和指导，使我们少走了许多弯路；我们还要对关心和支持《材料大典》编写工作的科研院所、院校、企业以及有关人员表示感谢。没有大家的支持与协同，就不可能有《材料大典》的成功编写和顺利出版。

《材料大典》既总结了10多年来在材料工程方面的最新数据、图表及科研成果，还汇集了国内外在材料工程方面的成熟经验和先进理念，它体现了科学性、先进性和实用性的结合。可供具有大专以上文化水平的有关工程技术人员查阅使用，也可供理工院校的师生参考。

编撰《材料大典》涉及范围广，难度大，书中不可避免地会存在一些缺点和不足之处，恳请各位读者指正。

中国机械工程学会理事长
中国材料工程大典编委会主任

2005年9月23日

前　　言

《材料表面工程》卷是《中国材料工程大典》中的卷目之一。

表面工程技术已渗透到各类机电产品制造、维修和再制造之中。对于机械零件，表面工程技术主要用于提高零件表面的耐磨性、耐蚀性、耐热性、抗疲劳强度等力学性能，以保证机械在高速、高温、高压、重载以及强腐蚀介质工况下可靠而持续地运行；对于电子电器元件，表面工程技术主要用于提高元器件表面的电、磁、声、光等特殊物理性能，以保证电子产品容量大、传输快、体积小、高转换率、高可靠性；对于机电产品的包装及工艺品，表面工程技术主要用于提高表面的耐蚀性和美观性，以实现机电产品优异性能、艺术造型与绚丽外表的完美结合；对生物医学材料，表面工程技术主要用于提高人造骨骼等人体植入物的耐磨性、耐蚀性，尤其是生物相容性，以保证患者的健康并提高生活质量。可以说，没有表面工程，就没有现代机电产品。

《材料表面工程》卷是反映当代表面工程技术水平的专业工具书，内容由三个部分组成。(1)表面工程基础知识：阐述了表面工程的内涵、功能、分类、发展历程、材料服役中的表面失效及防治、表面覆层的界面结合机理；(2)表面工程技术：介绍了涂装、热喷涂、堆焊、电镀、电刷镀、化学镀、转化膜技术、化学热处理、热浸镀、气相沉积、高能束表面处理、纳米表面工程、材料的封存与包装等常用表面工程技术的基本原理、适用场合、工艺选择原则、材料选用原则、质量检测与控制、安全防护等内容；(3)表面工程技术综合运用：介绍了单一表面工程技术和复合表面工程技术的选用原则、不同服役工况下的涂覆材料设计及表面工程技术经济分析。

《材料表面工程》卷分上下册共16篇。参加编写的主要单位有装甲兵工程学院、南京工业大学、西安交通大学、中国机械科学研究院、清华大学、哈尔滨工业大学、中国科学院金属研究所、英国伯明翰大学、钢铁研究总院、北京科技大学、北京工业大学等（以篇的顺序排序），参编作者达50多位。全书由徐滨士、刘世参负责统稿。

各篇的主编如下：

第1篇　概论　　徐滨士　刘世参
第2篇　材料服役中表面的失效行为及防治　　涂善东
第3篇　表面覆层形成与结合机理　　徐滨士　朱绍华
第4篇　涂装　　吴　行
第5篇　热喷涂　　徐滨士　李长久
第6篇　堆焊　　董祖珏
第7篇　电镀与电刷镀　　马世宁
第8篇　化学镀与转化膜技术　　姜晓霞　董首山
第9篇　化学热处理　　董汉山（英国）
第10篇　热浸镀　　刘邦津
第11篇　气相沉积技术及功能薄膜材料制备　　吕反修
第12篇　高能束表面处理技术　　左铁钏
第13篇　纳米表面工程　　徐滨士
第14篇　封存与包装　　梁志杰
第15篇　表面工程技术设计　　徐滨士　朱绍华
第16篇　表面工程质量控制与检测　　史耀武

本书以“全而精、新而准、实用便查”为特点。在整体设计上，既立足全局，又突出重点。在取材上，以“基础、通用、先进、实用”为原则。本书全面系统地反映了我国表面工程的发展及取得的成就和经验，并汇集了国外表面工程的新进展，全书着力为现代企业正确选材、合理用材、启迪技术创新服务，具有“科学性、先进性和实用性”。本书主要供从事制造业、再制造业和材料工程的科技人员在工作中查阅使用，也可以供研究人员、管理人员和高等院校师生参考。

感谢国家自然科学基金委员会对本书的资助支持（50235030），感谢有关单位和个人的热情帮助，并向书中参考文献的作者致以敬意。由于编写时间紧迫和编者水平有限，书中不当之处，恳请读者指正并提出宝贵意见。

徐滨士　刘世参

2005年9月26日

篇　目

第1卷　材料工程基础

主编：师昌绪院士　钟群鹏院士　李成功教授

第2、3卷　钢铁材料工程（上、下）

主编：干　勇院士　田志凌教授　董　瀚教授　冯　涤教授　王新林教授

第4、5卷　有色金属材料工程（上、下）

主编：黄伯云院士　李成功教授　石力开教授　邱冠周教授　左铁镛院士

第6、7卷　高分子材料工程（上、下）

主编：杨鸣波教授　唐志玉教授

篇	题名	主编
第 5 篇	高分子胶粘剂	主编：朱如瑾教授
第 6 篇	功能高分子	主编：罗祥林教授
第 7 篇	皮革材料	主编：张　扬教授

第 8、9 卷　无机非金属材料工程（上、下）

主编：江东亮院士　李龙土院士　欧阳世翕教授　施剑林教授

篇	题名	主编
第 1 篇	概论	主编：江东亮院士
第 2 篇	结构陶瓷	主编：江东亮院士　黄校先教授　潘振甦教授
第 3 篇	功能陶瓷	主编：李龙土院士　徐廷献教授
第 4 篇	传统陶瓷	主编：同继锋教授
第 5 篇	玻璃	主编：马眷荣教授
第 6 篇	晶体材料	主编：罗豪甦教授　仲维卓教授
第 7 篇	无机涂层材料	主编：丁传贤院士　赵金榜教授
第 8 篇	耐火材料	主编：李　楠教授　张用宾教授　李虹霞教授
第 9 篇	碳、石墨材料	主编：李龙土院士　沈万慈教授
第 10 篇	水泥与混凝土	主编：隋同波教授
第 11 篇	其他新型无机材料	主编：施剑林教授

第 10 卷　复合材料工程

主编：益小苏教授　杜善义院士　张立同院士

篇	题名	主编
第 1 篇	复合材料导论	主编：益小苏教授
第 2 篇	复合材料用增强体材料	主编：冯春祥教授　楚增勇教授
第 3 篇	聚合物基体材料	主编：陈祥宝教授
第 4 篇	纺织复合材料	主编：丁　辛教授
第 5 篇	复合材料界面	主编：黄玉东教授
第 6 篇	工业聚合物基复合材料与玻璃钢	主编：刘其贤教授　刘占阳教授　高红梅教授
第 7 篇	先进树脂基复合材料	主编：杨乃滨教授
第 8 篇	热塑性聚合物基复合材料	主编：张　忠教授　傅绍云教授
第 9 篇	金属基复合材料	主编：耿　林教授　吴　昆教授
第 10 篇	陶瓷（玻璃）基复合材料	主编：张立同院士　黄　勇教授
第 11 篇	碳基复合材料	主编：张立同院士　李贺军教授
第 12 篇	水泥基复合材料	主编：吴科如教授
第 13 篇	复合材料力学问题与设计	主编：杜善义院士　梁　军教授
第 14 篇	复合材料结构设计与分析	主编：沈　真教授
第 15 篇	复合材料性能实验、表征与质量控制	主编：张佐光教授　张子龙教授
第 16 篇	功能复合材料与新型复合材料	主编：刘献明教授　傅绍云教授　张　忠教授

第 11、12、13 卷　信息功能材料工程（上、中、下）

主编：王占国院士　陈立泉院士　屠海令教授

篇	题名	主编
第 1 篇	概论	主编：王占国院士
第 2 篇	半导体硅材料	主编：杨德仁教授
第 3 篇	集成电路制造技术	主编：吴德馨院士　刘　明研究员
第 4 篇	硅基异质结构材料和器件	主编：余金中研究员
第 5 篇	化合物半导体材料	主编：屠海令教授　赵有文研究员
第 6 篇	宽带隙半导体及其应用	主编：郑有炓院士
第 7 篇	半导体低维结构和量子器件	主编：陈涌海研究员　叶小玲教授　王占国院士
第 8 篇	存储材料	主编：顾冬红研究员　吴谊群研究员
第 9 篇	显示材料	主编：邱　勇教授　应根裕教授
第 10 篇	通信光纤材料及其工艺	主编：赵梓森院士
第 11 篇	全固态激光器及相关材料	主编：许祖彦院士　沈德忠院士
第 12 篇	稀土磁性材料与自旋电子材料	主编：刘治国教授
第 13 篇	超导材料	主编：陈立泉院士　蕲常青教授
第 14 篇	传感器材料	主编：陈治明教授　雷天民教授
第 15 篇	红外材料	主编：储君浩教授

第 16 篇　先进储能材料　主编：陈立泉院士
第 17 篇　一维纳米材料和纳米结构　主编：张立德教授　解思深院士
第 18 篇　发光材料　主编：石春山研究员
第 19 篇　微加工技术　主编：冯　稷教授
第 20 篇　光子晶体　主编：张道中教授

第 14 卷　粉末冶金材料工程

主编：韩凤麟教授　马福康教授　曹勇家教授

第 1 篇　概论　主编：韩凤麟教授
第 2 篇　金属粉末生产与特性　主编：韩凤麟教授　夏志华教授
第 3 篇　金属粉末性能测试与相应标准　主编：张晋远教授
第 4 篇　成形与固结　主编：果世驹教授
第 5 篇　后续加工与质量控制　主编：贾成厂教授
第 6 篇　粉末冶金材料　主编：曹勇家教授　马福康教授　易建宏教授
第 7 篇　粉末冶金材料应用与新发展　主编：王尔德教授　韩凤麟教授

第 15 卷　材料热处理工程

主编：樊东黎教授　潘健生院士　徐跃明研究员　佟晓辉研究员

第 1 篇　概论　主编：樊东黎教授
第 2 篇　材料热处理技术基础　主编：樊东黎教授
第 3 篇　材料热处理工艺　主编：徐跃明研究员
第 4 篇　热处理设备　主编：佟晓辉研究员
第 5 篇　材料热处理　主编：徐跃明研究员
第 6 篇　热处理 CAD/CAM/CAE　主编：潘健生院士
第 7 篇　热处理清洁生产和安全　主编：樊东黎教授
第 8 篇　热处理质量控制与无损检测　主编：佟晓辉研究员

第 16、17 卷　材料表面工程（上、下）

主编：徐滨士院士　刘世参教授

第 1 篇　概论　主编：徐滨士院士　刘世参教授
第 2 篇　材料服役中表面的失效行为及防治　主编：涂善东教授
第 3 篇　表面覆层形成与结合机理　主编：徐滨士院士　朱绍华教授
第 4 篇　涂装　主编：吴　行教授
第 5 篇　热喷涂　主编：徐滨士院士　李长久教授
第 6 篇　堆焊　主编：董祖珏教授
第 7 篇　电镀与电刷镀　主编：马世宁教授
第 8 篇　化学镀与转化膜技术　主编：姜晓霞研究员　董首山研究员
第 9 篇　化学热处理　主编：董汉山教授
第 10 篇　热浸镀　主编：刘邦津教授
第 11 篇　气相沉积技术及功能薄膜材料制备　主编：吕反修教授
第 12 篇　高能束表面处理技术　主编：左铁钏教授
第 13 篇　纳米表面工程　主编：徐滨士院士
第 14 篇　封存与包装　主编：梁志杰高工
第 15 篇　表面工程技术设计　主编：徐滨士院士　朱绍华教授
第 16 篇　表面工程质量控制与检测　主编：史耀武教授

第 18、19 卷　材料铸造成形工程（上、下）

主编：柳百成院士　黄天佑教授

第 1 篇　概论　主编：柳百成院士
第 2 篇　铸造合金及其熔炼　主编：邢建东教授
第 3 篇　铸造成形工艺技术基础　主编：郭景杰教授
第 4 篇　砂型铸造　主编：黄天佑教授
第 5 篇　特种铸造　主编：姜不居教授

第 6 篇	铸造成形 CAD/CAE	主编：熊守美教授
第 7 篇	铸造生产质量检测及控制	主编：黄天佑教授

第 20、21 卷　材料塑性成形工程（上、下）

主编：胡正寰院士　夏巨谌教授

第 1 篇	概论	主编：夏巨谌教授　张　金教授
第 2 篇	锻造成形	主编：夏巨谌教授　郭会光教授
第 3 篇	板料冲压成形	主编：杨　合教授　华　林教授　刘郁丽教授
第 4 篇	板型管轧制成形	主编：张　杰教授　杨海波教授　施东成教授　陈南宁教授
第 5 篇	零件轧制成形	主编：胡正寰院士　华　林教授
第 6 篇	特种锻造	主编：王高潮教授
第 7 篇	板管特种成形	主编：李明哲教授　蔡中义教授
第 8 篇	型材挤压成形	主编：夏巨谌教授　闫　洪教授
第 9 篇	塑性成形 CAD/CAM	主编：李志刚教授
第 10 篇	塑性成形质量控制与检测	主编：吕　炎教授

第 22、23 卷　材料焊接工程（上、下）

主编：史耀武教授

第 1 篇	概论	主编：史耀武教授
第 2 篇	材料焊接加工技术基础	主编：史耀武教授
第 3 篇	焊接方法与设备	主编：史耀武教授　殷树言教授
第 4 篇	材料焊接	主编：史耀武教授　任家烈教授
第 5 篇	焊接生产过程自动化	主编：蒋力培教授
第 6 篇	焊接结构设计	主编：陈祝年教授
第 7 篇	焊接结构制造	主编：史耀武教授
第 8 篇	焊接生产质量管理与无损检测	主编：解应龙教授
第 9 篇	焊接结构服役与再制造	主编：史耀武教授

第 24、25 卷　材料特种加工成形工程（上、下）

主编：王至尧研究员

第 1 篇	概论	主编：齐从谦教授
第 2 篇	材料电火花成形加工技术	主编：刘晋春教授　白基成教授　郭永丰教授
第 3 篇	材料数控电火花线切割技术	主编：李明辉教授
第 4 篇	材料电化学加工技术	主编：徐家文教授
第 5 篇	材料高能束流加工技术	主编：王亚军教授
第 6 篇	快速原型与快速制造	主编：颜永年教授
第 7 篇	电加工机床质量控制与检测	主编：连克仁教授

第 26 卷　材料表征与检测技术

主编：徐祖耀院士　黄本立院士　鄢国强教授

第 1 篇	概论	主编：徐祖耀院士　黄本立院士　陈文哲教授　鄢国强教授　朱万森教授
第 2 篇	化学成分分析方法	主编：黄本立院士　吴　诚教授　方禹之教授　邱德仁教授　吴性良教授
第 3 篇	常用材料化学成分分析	主编：鄢国强教授　马冲先教授　卓尚军研究员
第 4 篇	材料物理性能测试	主编：陈文哲教授　李　强教授
第 5 篇	材料力学性能测试	主编：陈文哲教授　陈运远教授　杨晓华教授
第 6 篇	材料化学性能测试	主编：杨　武教授　李光福教授
第 7 篇	金相分析	主编：唐汝钧教授　李　晋教授
第 8 篇	无损检测	主编：王务同教授　杨晓华教授
第 9 篇	X 射线衍射分析	主编：漆　玄教授　蒋建中教授
第 10 篇	电子显微分析	主编：陈世朴教授　孙　坚教授
第 11 篇	核技术分析及其他检测与表征技术	主编：陈世朴教授　梁　齐教授

目　录


蓝天CAD论坛
CNCAD.NET


蓝天CAD论坛
CNCAD.NET


蓝天CAD论坛
CNCAD.NET


蓝天CAD论坛
CNCAD.NET



第 10 篇

热 浸 镀

主 编 刘邦津

编 写 刘邦津

审 稿 中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会


蓝天CAD论坛
CNCAD.NET



第1章 概 述

将被镀金属材料浸于熔点较低的其他液态金属或合金中进行镀层的方法称为热浸镀，简称热镀。此法的基本特征是在基体金属与镀层金属之间有合金层形成。因此，热镀层是由合金层与镀层金属构成的复合镀层。被镀金属材料一般为钢、铸铁及不锈钢等。用于镀层的低熔点金属有锌、铝、铅、锡及他们的合金等。

热镀锌在1742年于法国出现，约在1836年工业生产。热镀锌层具有良好耐大气腐蚀性，由于锌的电化学特性，对钢基体有牺牲性保护作用，而且价廉，因而广泛用作钢材的保护镀层。

热镀锡是最早出现的热镀层，在16世纪欧洲一些国家用简单的方法生产镀锡板。由于锡资源短缺，目前镀锡薄板均采用电镀工艺。热镀锡仅少量用于电器元件及线材上。

热镀铅的出现也很早，1830年美国有镀铅钢板生产。由于铅的化学稳定性好，很适于作钢材的保护镀层。然而，由于铅与钢不发生反应，必须在铅液中添加一定数量的锡或锑，才能形成镀层。为减少锡的加入数量，近年开发出电镀镍后再热镀铅的新工艺，使锡的添加量从原来的15%下降到8%以下。镀铅板主要用作汽车油箱及建筑材料，由于铅对环境的污染，镀铅已逐渐被其他镀层取代。

热镀铝发展较晚，在20世纪30年代出现于美国。从50年代起，随着汽车工业的发展，镀铝钢板被大量用作汽车排气系统用材。镀铝钢材不仅耐大气腐蚀性优异（特别工业大气和海洋大气），且还具有较好耐热性。其应用领域正在扩大。

20世纪70年代开发出热镀锌铝合金镀层，其耐蚀性优于纯热镀锌层，并取得了较快的发展。其中有55%Al-Zn合金镀层（商品名为Galvalume）和Zn-5%Al-RE合金镀层（商名为Galfan）。它们的耐蚀性约为传统镀锌层2~3倍，因而将逐渐取代现有传统镀锌层。

此外，20世纪90年代日本新日铁公司开发的Zn-0.5%Mg镀层（商品名：Dymazinc）和日新制钢公司开发的Zn-6%Al-3%Mg镀层（商品名：ZAM）均具有比传统镀锌层好得多的耐蚀性。特别是后者的试验室循环腐蚀试验的耐蚀性比传统镀锌层高出15倍以上，堪称跨世纪的高耐蚀镀层。

在解决含硅钢（活性钢）热镀锌时产生的镀锌层过厚、疏松及色差问题上，开发出在锌液中添加合金化元素的锌合金镀层，例如Zn-0.05%Ni镀层（称Technigalva）及90年代后期出现的Zn-0.05%Ni-1.8%Sn-0.5%Bi多元锌基镀层（商品名：Galveco）。这些镀层不仅可解决含硅钢热镀锌的所谓森德林效应，而且也对锌液回流及消除锌瘤有利，后者的这一作用更大。

在分批式热镀锌情况下，为解决钢结构件的螺栓孔眼、复合结构件缝隙内及棱边处锌液回流不畅问题，开发一种Zn-0.5%Bi镀层（商品名：Galva Flow)。实践证明，此种镀层不仅节约锌，而且对减轻锌锅锅壁腐蚀及降低锌渣生成量有利。

20世纪60年代，国外汽车工业飞速发展，汽车面板冲压成形的连续化和高速化，要求提供成形稳定性高和加工性优异的钢板。随着冶金技术的进步，采用真空脱气制取高纯度钢和连续退火技术，使这一要求成为现实，从而开发出深冲性极好超低碳无间隙原子钢，称为IF钢。这种钢由于添加Ti、Nb元素而使残余微量的C和N被固定，使铁素体变成纯净的组织，从而大大提高其加工成形性。

用IF钢板经热镀锌并合金化处理所得的合金化镀锌板，由于其成本低和优异的耐蚀性而倍受汽车业的重视。通过对镀层性能与微观组织的研究，不断改善其在冲压成形时镀层的耐粉化性和耐剥离性，使合金化镀锌板大量取代了已经使用多年的电镀锌合金钢板。

进入20世纪90年代，随着合金化镀锌板被大量用作汽车面板，汽车界又提出减轻车体重量、提高抗撞击性及安全性的要求。为此，需要开发适用于此目的的高强度超深冲级合金化镀锌板。然而，钢材的研究必须与热镀锌工艺相结合，否则即使原板达到要求的性能，热镀锌工艺不能满足要求，也达不到目的。为此，必须注意两个问题：①为提高钢材强度，向钢中添加合金化元素时，必须考虑他们对此钢板的热镀锌性和合金化性的影响；②钢板的热处理工艺必须考虑与钢板热镀锌工艺及合金化工艺相协调。

目前用于高强度合金化镀锌板的基板主要有以下三种强化型钢板：①固溶强化型钢板；②烘烤强化型钢板；③组织强化型钢板（包括双相钢和相变诱发塑性钢等）。

热镀工艺主要分为熔剂法和氢气还原法两大类。其中氢气还原法多用于镀钢带，少量用于热镀钢丝和钢管。它可实现连续热镀。典型森吉米尔法和美钢联法即属于此类工艺。钢带通过预热炉被快速加热到500~600℃，并除去表面轧制油，随即进入还原退火炉，在此被辐射管间接加热到退火温度，同时表面上的氧化膜被通入炉内的含H_2的保护气体还原成纯铁，然后在隔绝空气条件下冷却到一定温度后进入锌锅中浸镀。美钢联法钢带先经电解脱脂除去油污，然后直接进入还原退火炉进行再结晶退火，其加热速度低，使产量提高受到限制。80年代引入立式退火炉后，使这一问题得以解决。由于美钢联法的镀层质量优于改良的森吉米尔法，目前新建的热镀锌生产线大都采用美钢联法。

熔剂法主要用于钢丝、钢管和钢结构件的镀层。该法在钢件浸入镀锅之前，先在净化的钢表面上涂一层熔剂， 镀前，此熔剂层可保护钢表面不被氧化，在浸镀时受热分解或挥发，使新鲜的钢表面与熔融金属直接接触发生反应形成镀层。

熔剂法又分为干法与湿法。湿法是较早使用的方法。它是将酸洗净化的钢材浸涂水熔剂后，不经烘干直接浸入熔融金属中热镀，但需在液体的金属表面覆盖一层熔融的熔剂。干法是在浸涂水熔剂后经烘干除去水分，然后再浸镀。由于干法工艺简单，镀层质量好，目前钢结构件热镀锌均采用干法，湿法趋于淘汰。

20世纪90年代，镀锌钢板特别是合金化镀锌板被大量用于汽车和家电制造，而获得很大的发展。由此相继建立起超大型（处理钢带最大宽度达2 000 mm）、超高速（生成线工艺段钢带运行速度达180 m/min）及高度自动化的热镀锌生产线。由于出现了先进的高灵敏度传感器和先进测试方法，就可进行在线及时调整与控制合金化程度，达到所需的相结构，使合金化镀锌板质量大幅度提高。同时，由于热镀工艺自身具有成本低的特点，而使合金化镀锌板比目前汽车上大量使用的电镀锌合金钢板更具市场竞争力。一些汽车生产大国汽车界决定在未来数年内将用前者全部取代后者。

在热镀设备方面，出现了立式高温退火炉，改善了钢带的退火质量。炉内设有加热、均热、快速冷却及保温四个段，以控制镀层钢带达到所需的力学性能。炉内设置了钢带张力调整装置，使钢带的振动减小到最低限度，而使镀层厚



度均匀性大大提高。这对提高合金化镀锌板质量起到了重要的作用。

此外，由于热轧技术的进步，热轧钢带厚度可轧到0.5 mm。对于一些对镀锌钢板表面质量及力学性能要求不高的用途，可用热轧镀锌板代替。用涂漆保护热轧板材防锈的方法已不能满足用户的要求，也促进了热轧板、热镀锌取得了快速的发展。目前在镀锌板中占有10%以上的市场份额。

在钢丝、钢管和钢结构件的镀锅上也取得了较大进步。由过去的外加热式铁锅改为内加热的陶瓷锅。不仅简化了炉体结构，且大大延长了锅体使用寿命。

编写：刘邦津（钢铁研究总院）

第2章 热 镀 锌

1 热镀锌层的形成

1.1 Fe-Zn二元系相图及镀锌层的相结构

在钢材热镀锌时，锌液与钢材表面之间发生一系列复杂的物理化学过程，诸如锌液对钢表面的浸润、铁的溶解、铁原子与锌原子之间的化学反应以及铁原子与锌原子的相互扩散等。由于这些过程的进行，在钢表面便形成了由各种Fe-Zn相构成的合金层。在热镀纯锌的情况下，此合金层由Γ、δ_1和ζ三个相构成。钢材热镀纯锌时镀层断面结构示意图列于图10.2-1。

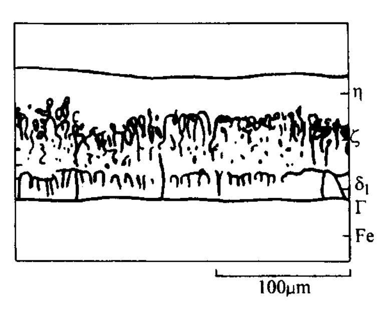


图10.2-1 镀锌层断面示意图

从图看出，从钢基体起，按锌浓度增大的方向，形成的Fe-Zn合金相依次为Γ、δ_1和ζ三个相，最外层为纯锌层。由于纯锌层中溶解有少量铁，在Fe-Zn相图中也占有一定的区域，称为η相。镀锌层中各合金相的排列顺序与Fe-Zn二元系相图中这些相的排列顺序完全一致。图10.2-2列出目前公认的Fe-Zn二元系相图。

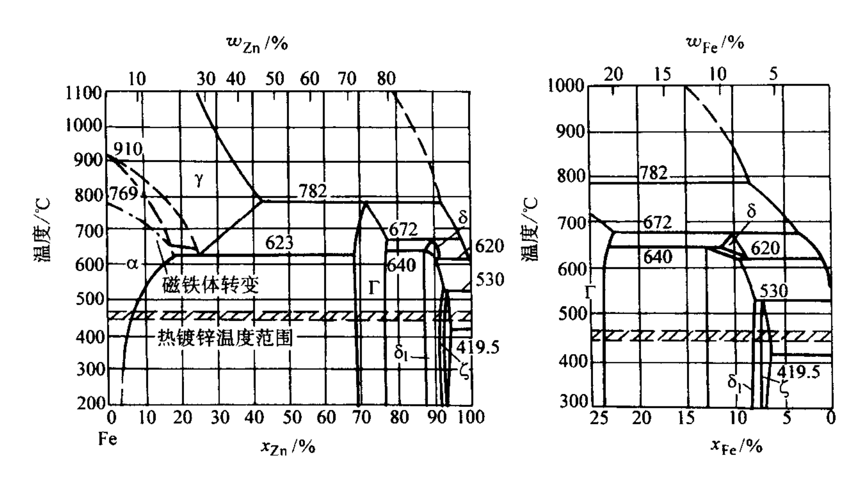


图10.2-2 Fe-Zn二元系相图

在相图中标出了一般钢材热镀锌的温度范围，即450~480℃。在此温度下形成的合金相一直到室温均为稳定的相。

在Fe-Zn二元系状态图中，存在着α、γ、Γ、δ_1、δ、ζ和η等相。

α相是锌在α-Fe中的固溶体。在约250℃时，锌在α-Fe中的溶解度为4.5%（质量）。当温度升高到623℃时，锌的溶解度约为20%（质量）。α-Fe为体心立方晶格，晶格常数为0.286 2~0.291 4 nm。

γ固溶体是α相在910℃转变而成的。它是面心立方晶格。在782℃下，锌在γ相中的溶解度为46%（质量分数）。随温度的降低，锌在其中的溶解度也逐渐下降，达到其共晶转变温度623℃时，其溶解度降到27.5%（质量分数）。共晶转变后，γ相变成γ与Γ相的机械混合物。

Γ相直接附着在钢基体表面，其化学式为Fe_5Zn_{26}。在各Fe-Zn合金相中，Γ相层是硬度最大而脆性的相，其铁的质量分数为22.96%~27.76%，为体心立方晶格，晶格常数为0.895 90~0.898 57 nm。

δ_1相是热镀锌层中的主要相层。其锌含量为88.5%~93.0%（质量分数），化学式为$FeZn_7$。晶格常数a = 1.280 nm ± 0.001 nm；c = 5.760 nm，为六方晶系，塑性较好。在620~640℃范围内，存在$\delta_1 \rightleftharpoons \delta$的互变过程。δ相的存在温度范围尚未确定，其化学式与δ_1相相同，铁含量为7%~10%。

ζ相处于δ_1相层和表面纯锌层之间，其锌含量在93.8%~94%。化学式为$FeZn_{13}$，属单斜晶系，晶格常数a = 1.365 nm，b = 0.761 nm，c = 0.506 nm。结晶的对称性差，硬度较小。

η相是热镀锌层的表面层，实际上就是锌液的成分。在一般热镀锌温度下，铁浓度约为0.028%（质量分数）。此相为密排六方晶格，a = 0.266 0 nm，c = 0.493 8 mm。塑性好。

在钢带连续热镀锌生产中，为提高镀锌层的附着性，一般在锌液中添加少量铝（0.1%~0.2%）。这时合金层主要相为Fe_2Al_5。由于钢带与锌液接触时间很短（数秒），基本上无Fe-Zn合金相形成。钢结构件的分批式热镀锌时，由于在锌液中停留时间长（数分钟），镀层中会存在Γ、δ_1、ζ和η相。表10.2-1列出各Fe-Zn合金相及Fe-Al合金相的特性。

1.2 镀锌层的形成

钢材热镀锌时，各种相层的形成过程尚不完全明了。目前存在两种观点：一种观点认为，当钢材与熔融的锌接触时，先形成锌在α-Fe中的固溶体。当锌在固溶体中达到饱和浓度时，由于两种元素的相互扩散，便形成铁含量高的Γ



表 10.2-1 钢材热镀锌时形成各合金相的特性

合金相	名称	化学式	铁含量(摩尔分数)/%	密度 /g·cm^{-3}	晶格	熔点 /℃	显微硬度(20 g 负荷)
Γ	粘附层	Fe_3Zn_{10}	23.2 ~ 31.3	7.50	体心立方	782	> 515
δ_1	栅状层	$FeZn_7$	8.1 ~ 13.2	7.25	六方	640	454
ζ	漂走层	$FeZn_{13}$	7.2 ~ 7.4	7.80	单斜	530	270
η	纯锌层	Zn		7.14	密排六方	419.4	37
θ	抑制层	$FeAl_3$	22.8 ~ 25.7		单斜	1 160	
η	抑制层	Fe_2Al_5	27.1 ~ 30.5		菱形	1 173	

相。由于铁原子通过Γ相层向外部扩散，便开始形成铁含量稍低的δ_1相层。在一般的热镀锌层中，δ_1相层较厚。此相层包含两个区域，即与Γ相层相邻的致密区，其结晶的生成速度大于其生长速度，故在此区域中结晶颗粒细小而致密；在此区域的外部是一层组织疏松区，其结晶的生成速度小于其成长速度，故其晶粗大且疏松。从Fe-Zn二元系状态图看出，δ_1相的稳定存在温度范围是从室温到640℃。靠近Γ相的区域，δ_1相的铁含量约为11.5%，靠近ζ相的区域，δ_1相中的铁含量约为7%。由于δ_1相的疏松区域存在着孔隙，锌液容易通过孔隙渗入，与δ_1相反应，形成铁含量更低的ζ相层。ζ相晶体呈针状，组织疏松。在较高温度下镀锌时，ζ相会部分地从此合金层上脱落而悬浮于锌液中，故被称为漂走层。

η相是镀锌钢材从锌液中提出时附着在Fe-Zn合金层上的凝固的锌层。由于其中溶解少量铁，而在Fe-Zn相图上占有很小位置，被命名为η相。

关于镀锌层形成过程的另一种观点认为，在钢材与熔融锌接触时，形成锌在铁中的固溶体后，首先形成的是生成自由能较低的ζ相。他们认为有利于ζ相首先成核与生长的因素与ζ相的晶体结构和原子键特性有关。也就是，ζ相的晶体结构比δ_1相的结构简单，其原子键更具金属性。这也可从其硬度推知（ζ相的HV = 112，δ_1相的HV = 340）。在ζ相形成后，随着钢表面上ζ相中铁浓度的增大，便开始形成δ_1相。当δ_1相层达到一定厚度时，锌的扩散受阻，而开始出现铁含量更高的Γ相层。Γ相层的生长速度缓慢，因为靠近钢表面一侧的Γ相的形成速率与靠近δ_1相侧的破坏（分解）速率基本上平衡。

2 钢基成分、锌液成分及工艺因素对镀锌层结构和性能的影响

2.1 钢基化学成分的影响

(1) 碳的影响

钢基中碳的含量及存在状态对热镀锌均有较大影响。

1) 碳含量的影响　对普通碳钢来说，通常是钢中碳含量愈高，Fe-Zn反应愈剧烈，形成的Fe-Zn合金层愈厚。因而钢基的铁损就愈大（图10.2-3）。另外，碳含量愈高，合金层中ζ相生长速度较快，导致镀锌层的附着性降低，镀层在变形时容易剥落。

然而，据文献报道，对超低碳钢板来说，钢中残余的微量碳可抑制Fe-Zn反应。其试验指出，当碳含量在0.011% ~ 0.002%时，在镀层与钢基的界面上出现许多暴发式Fe-Zn合金组织，并在其中夹杂一定量的块状组织。当碳含量0.05%的钢板在相同条件下镀锌时，形成的合金层薄且均匀，无Fe-Zn暴发式组织形成，仅在界面上出现少量块状组织。研究表明，引起这一现象的原因是热处理后在冷却过程中，钢基中的固溶碳在晶界处偏析，提高了晶界的稳定性，从而可抑制暴发式Fe-Zn合金相的形成。当碳含量极低时，晶界纯净，敏感性高，而容易在晶界处发生剧烈的反应，从而形成Fe-Zn暴发式组织。

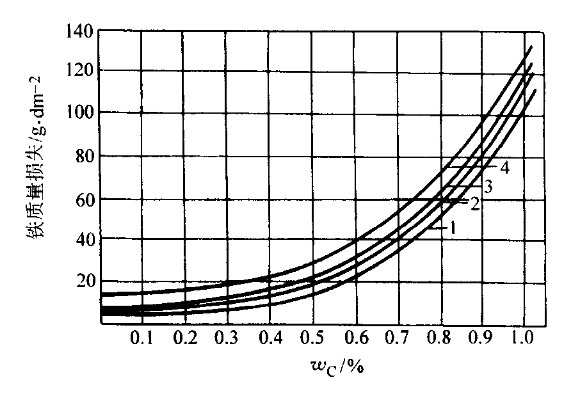


图 10.2-3 钢中碳含量对热镀锌时铁损的影响

1—锌液温度520℃；2—500℃；3—480℃；4—460℃

2) 碳在钢中存在状态的影响　碳在钢中存在的状态因钢的热处理工艺不同而异。通常钢中的碳以Fe_3C化合物形式存在。碳的存在状态对钢的硬度及热镀锌铁损有很大影响（表10.2-2）。

表 10.2-2 钢中碳的存在状态对其热镀锌的影响（$w_C = 0.78\%$）

碳存在状态	热处理工艺	钢的硬度 HV	在440℃锌液中的铁损 /g·(m^2·h)$^{-1}$
粒状珠光体	730℃球化退火 4 h	52	680
层状珠光体	690℃退火 10 h，缓冷	59	740
索氏体	780℃保温 15 min，空冷	85	130
托氏体	760℃保温 15 min，油冷	118	86
马氏体	740℃保温 15 min，水冷	270	118
回火索氏体	740℃保温 15 min，水冷到450℃保温 30 min，空冷	127	110

钢中的碳以粒状珠光体或层状珠光体状态存在时，在锌液中的铁损均最大，托氏体最小。当碳以弥散均匀的索氏体或托氏体状态存在时，铁损就小得多。另外，有试验指出，碳含量为0.8%的粒状珠光体的钢，铁损可达700 g/(m^2·h)，而阿姆柯纯铁仅为70 g/(m^2·h)。

此外，钢板轧制后退火时，如果退火温度偏高，会在钢板表面形成晶间渗碳体，使钢板表面张力增大，降低锌液对钢板表面的浸润性，使镀锌层厚度不均，产生锌瘤等缺陷。

(2) 硅的影响

钢中的硅对热镀锌层的影响最为突出。近年来，由于钢材的生产多用连铸法生产硅镇静钢，其含硅较多，一般在0.15% ~ 0.40%范围内。关于硅对热镀锌的影响可归纳为以下三方面：

1) 硅对钢在锌液中溶解速率的影响　硅对钢在锌液中的溶解速率随钢中硅含量的提高而增大，并且温度愈高，溶解速率愈大（图10.2-4）。另外，钢中的硅对钢在锌液中溶解速率与浸锌的时间有关。浸锌时间愈长，溶解速率愈大（图10.2-5）。



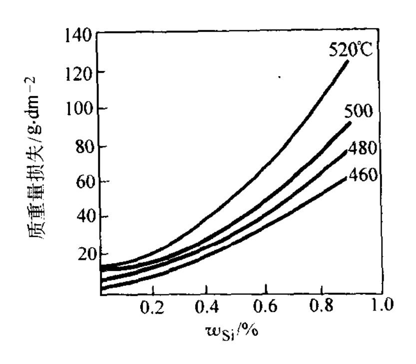


图 10.2-4 钢中硅含量对钢在锌液中溶解速率的影响

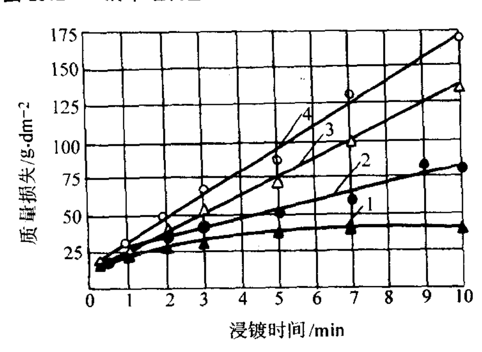


图 10.2-5 硅含量与钢在锌液中溶解速率的影响
1—08F (0.01%Si); 2—10 钢 (0.2%Si); 3—20 钢 (0.29%Si 及 0.2%C); 4—45 钢 (0.25%Si, 0.45%C)

2) 硅含量对镀锌层厚度的影响 含硅钢在热镀锌时，钢中硅含量对其合金层厚度的影响是一条不规则的波浪形曲线。此现象早在 1940 年由圣德林 (Sandelin) 发现，故称为圣德林效应。图 10.2-6 示出不同锌液温度下，钢中硅含量对镀锌合金层厚度的影响。图 10.2-7 示出在 465℃锌液中浸镀时间不同时，硅含量对合金层厚度的影响。

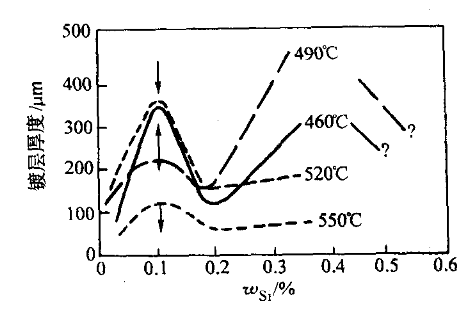


图 10.2-6 不同锌液温度下硅含量对合金层厚度的影响
(纯锌，浸镀时间：15 min)

从图 10.2-6 看出，在不同的锌液温度下，硅含量的影响是不同的。在 460～490℃时，硅的影响最明显，而在较高温度 (520～550℃) 下，硅的影响趋于缓和。硅含量在 0.1%和 0.4%时，硅的影响最大，达到峰值。由图 10.2-7 看出，缩短浸镀时间可减弱其影响，使合金层厚度减薄。

3) 硅含量对镀锌层结构的影响 据 Foct 等人的研究，钢中硅含量对镀锌合金层结构的影响可分为 4 种情况，即硅含量 < 0.04%；硅含量在 0.05%～0.12%；硅含量在 0.13%～0.25%和硅含量在 0.26%～0.45%。分述如下。

① 钢中硅含量 < 0.04%时，在正常镀锌温度 (450～480℃) 下，硅对其合金层结构无特殊影响，形成的合金层按顺序由 Γ、δ_1 和 ζ 相构成，这与 Fe－Zn 状态图完全相同。

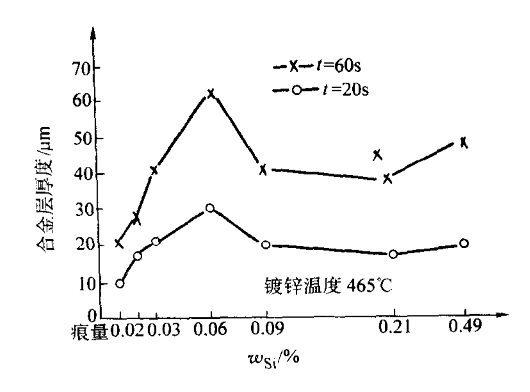


图 10.2-7 不同浸镀时间下，硅含量对合金层厚度的影响
1—浸镀 20 s；2—浸镀 60 s

② 钢中硅含量在 0.05%～0.12%时，硅能使钢在锌液中的溶解加速，形成厚的 ζ 相层，其组织疏松多孔，锌液容易渗入其中，从而加速了 δ_1 相的形成。钢中的硅溶解于 δ_1 相中。

③ 钢中硅含量在 0.13%～0.25%时，钢中的硅部分地溶解于锌液中并与溶解在锌液中的铁反应，形成 FeSi 化合物相层，它阻碍了 Fe－Zn 的扩散，使 Fe－Zn 的反应速率减慢，也使 ζ 相生长趋缓，ζ 相层变得致密。同时，由于 δ_1 相在 FeSi 相层中形成而变成 δ_1 + FeSi 的混合物层。合金层的厚度趋于正常。

④ 钢中硅含量在 0.26%～0.45%时，硅使钢在锌液中的溶解进一步增多，形成的 FeSi 相的数量也进一步增大。溶解的铁与锌液反应形成大量疏松的 ζ 相，这些 ζ 相组织全部被 FeSi 相包围，并向外扩展，形成很厚的合金层。

当钢中硅含量在上述的圣德林曲线的峰值时，合金层中 ζ 相和 δ_1 相快速生长，形成厚而疏松的镀层，锌液极易渗入。当钢件从锌液中提出时，继续发生 Fe－Zn 的反应，形成 ζ 相，使合金层外露，镀层表面变成无光泽的灰暗色外观，镀层粗糙且易剥落。

(3) 锰、硫、磷的影响

一般低碳钢中，锰、硫、磷的含量很低，在正常含量下，它们对热镀锌层结构不会产生大的影响。但是，如果钢中的磷含量偏高，则对热镀锌有较大的影响。因为磷在热镀锌过程中与硅的作用相似，能使合金层中 ζ 相和 δ_1 相快速生长，形成厚且疏松的合金层。

(4) 铜的影响

钢中含铜过高 (>0.3%)，轧制时在钢板表面易出现网纹。此种钢热镀锌后，沿轧制方向出现条形疤痕，类似于钢板表面划伤的外观。一般规定，热镀锌用原板的铜含量应在 0.15%以下。然而，铜含量在 0.2%～0.3%的含铜钢热镀锌板比普通热镀锌板具有较高的耐大气腐蚀性。

(5) 镍、铬的影响

一般低碳钢不含镍铬，但不锈钢中的镍铬对热镀锌有较大影响。钢中的镍对热镀锌合金层中 ζ 相的生长有一定的抑制作用。含 5%Ni 的钢材热镀锌时，锌液对钢的侵蚀比普通低碳钢降低 30%；含 8%Ni 的钢材热镀锌时，可减薄合金层的厚度。

钢中的铬能促进锌液对钢的侵蚀。这与镍的作用相反。锌液对含 0.6%Cr 钢的侵蚀速率比一般碳钢大 1 倍以上。但含铬在 4%～9%时，侵蚀速率下降，而含铬达 13%～18%时，会促进合金层中 ζ 相的快速生长，形成疏松的组织，并容易剥落。

2.2 锌液成分的影响

(1) 铝的影响

锌液中添加铝对镀锌层的结构和性能有重要影响。铝的作用在于抑制 Fe-Zn 反应，减薄合金层的厚度。钢材在含 0.10%～0.20% Al 的锌液中短时间浸镀，所得合金层无 Fe－Zn 合金相形成，仅有 Fe_2Al_5 相层。但延长浸镀时间，则出现 Fe-Zn 合金相。对铝的这种抑制作用的时间称为孕育期或抑制期。此抑制期的长短与锌液中铝含量有关（图 10.2-8），也与锌液的温度有关（图 10.2-9）。

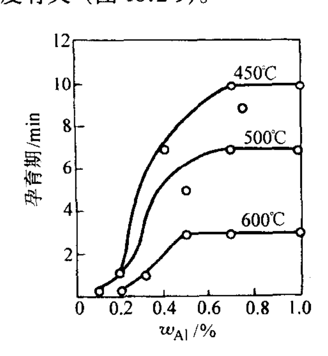


图 10.2-8 锌液中铝含量对抑制期的影响

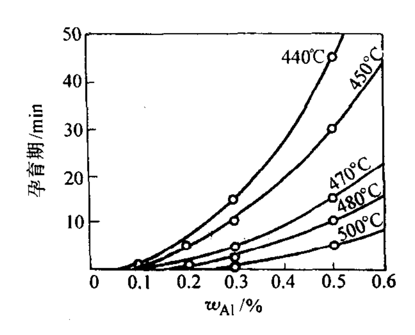


图 10.2-9 不同温度下铝含量对抑制期的影响

从图 10.2-8 看出，在某一恒定温度下，有一个极限的铝含量。达到此极限铝含量后，即使增加铝也不会使抑制期延长。从图 10.2-9 看出，锌液温度愈高，铝的抑制作用愈小，抑制期愈短。因此，Fe_2Al_5 抑制层的抑制作用只是短时的。热浸镀时间较长时，由于 Fe_2Al_5 抑制层破坏，将发生 Fe-Zn 之间的反应，形成 Fe－Zn 合金相。但此 Fe-Zn 相层厚度比不加铝的会大大减薄。当加铝量达 0.15%～0.20%时，镀层厚度可减薄 40%。这种情况下，镀锌层由抑制层和表面 η 层构成，基本上无 ζ 相存在，这种合金层很薄（<1 μm）具有好的韧性。

另外，铝含量和浸镀时间对合金层厚度均有影响（图 10.2-10）。图中分为三个区域：Ⅰ区表示铝含量较高（约 0.1%以上），但在浸镀时间较长（8 min）的情况下，镀层厚度也较小；Ⅱ区表示即使铝含量很低（0.02%左右），但浸镀时间短（<1 min），所得镀层厚度也很薄；Ⅲ区表示在 0.08% Al 时，浸镀时间在 4 min 以上，镀层厚度急剧增大。

此外，钢结构件热镀锌时，在锌液中添加少量铝（0.05%以下），对镀层结构无影响，但可提高锌层（η 相）的光泽性。

（2）铅的影响

锌锭中通常含有少量铅，其量约为 0.003%～1.75%。在 450～455℃下，铅在锌液中的溶解度约为 1.2%。少量的铅对 Fe－Zn 合金层的形成无影响，但它能降低锌的熔点，提高锌液流动性。当镀件从锌液中提出时，其表面的纯锌层凝固时间长，因而可形成较大的锌的结晶（俗称锌花）。另外，铅可降低锌液的粘度和表面张力，提高锌液对钢表面的浸润性。例如，当钢板浸镀于含铅的锌液中，由于表面张力作用，可使附着在钢表面的锌液面升高（图 10.2-11）。其升高值 Δh 与锌液中铅含量的关系示于表 10.2-3。

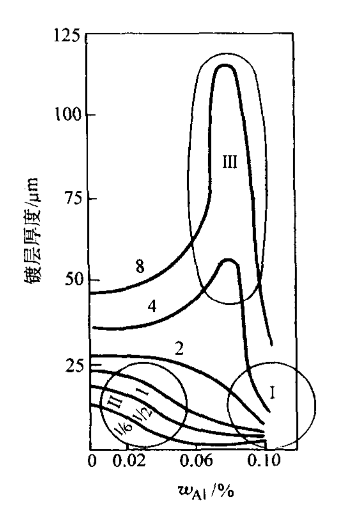


图 10.2-10 铝含量和浸镀时间对合金层厚度的影响
（浸镀时间：1/6、1/2、1、2、4 和 8 min）

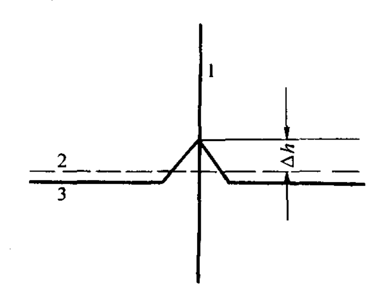


图 10.2-11 铅使锌液面升高示意图
1—钢板；2—原始锌液面；3—浸入后的锌液面

表 10.2-3 锌液中铅含量对 Δh 的影响

铅含量/%	0.005	0.26	0.50	1.22	1.35
Δh/mm	2.79	3.67	3.89	3.89	4.10

铅对热镀锌也有不利影响，铅含量太高会使表面 η 相层变暗，光泽性下降。锌液中铅含量超过 1%，镀层容易产生晶间腐蚀，降低镀锌层的耐大气腐蚀性。

（3）铁的影响

锌液中的铁来源于镀件上溶解于锌液中的铁原子。在使用铁锅时，也来源于锅壁上脱落的 Fe-Zn 合金层。在正常热镀锌温度下（450～460℃），铁在锌液中的溶解度为 0.02%～0.03%。过量的铁与锌反应形成 $FeZn_7$ 化合物沉于锅底成为锌渣。可能还有少量铁与锌液中铝反应，形成 Fe_2Al_5，浮于锌液表面成为面渣的一部分，引起外加铝的损失。

另外，铁的不利影响还在于它能提高锌液黏度和表面张力，降低锌的浸润性，使 Δh 值下降（表 10.2-4）。

表 10.2-4 锌液中铁含量对 Δh 的影响

铁含量/%	0.002	0.005	0.010	0.025	0.050
Δh/mm	5.0	3.0	2.75	2.40	2.85

此外，铁含量过高，会使锌液粘度增大，引起表面 η 相层变厚，塑性下降，耐蚀性也降低。

（4）镉的影响

镉作为杂质在锌锭中的含量一般在 0.001%～0.07%范

围内。镉对热镀锌时铁的溶解、合金层厚度和铁损均有较大影响（图 10.2-12）。

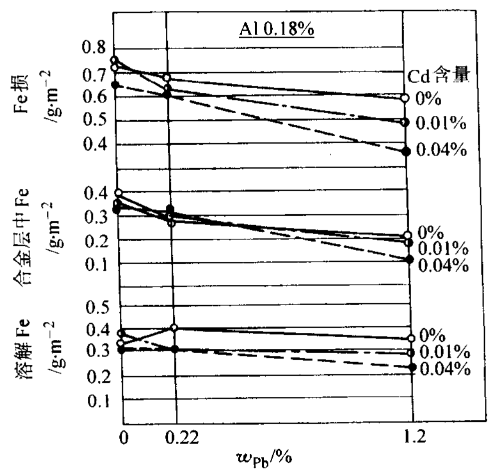


图 10.2-12　锌液中镉和铅含量对热镀锌的影响
（锌液中铝含量：0.18%，浸镀时间：10 s）

从图 10.2-12 看出，锌液中镉含量在 0.01% 时，可加速铁的溶解；镉含量提高到 0.04% 时，所得结果相反，又有阻碍铁溶解的趋势。同样看出，镉可减薄 Fe-Zn 合金层厚度（合金层中铁含量代表合金层厚度）。当锌液中同时含有铅时，镉的上述作用更加显著。另外，镉含量达 0.1% 以上，可使锌层形成大的锌花。

（5）锡的影响

锌液中加入 0.5% 以下的锡，可获得大的锌花，在凝固时锡在锌花的晶界上析出而增大锌层的光泽性，从而可获得美丽的镀层外观。但锡会引起合金层变厚，导致镀层的附着性下降（图 10.2-13）。采用球冲试验法评价镀层的附着性，共分五级：1 表示镀层无变化；2 表示镀层龟裂；3 表示镀层有少量剥落；4 表示镀层大量剥落；5 表示镀层全部剥落。

此外，过量的锡会引起镀锌层耐蚀性下降。当锌中锡含量超过 0.3% 时，锡会富积在锌晶的边界上形成 Zn－Sn 共晶，容易引起晶间腐蚀。

（6）锑的影响

锑是用来取代铅而加入的，用以形成大锌花的镀锌层，因为锑不会引起晶间腐蚀，而铅易引起晶间腐蚀。一般加入量与铅相近。然而，锑会引起合金层增厚，塑性下降。锑能提高铁在锌液中的溶解度，例如，铁在 450℃ 下的锌液中溶解度约为 0.03%，当锌液中加入 0.2% 锑时，铁的溶解度提高到 0.2%。因而增大了铁损的锌耗，镀层变暗。此外，锑还会降低镀锌层的耐蚀性。一般情况下，锑在锌中作为杂质的含量在 0.01%～0.02% 时，对热镀锌不会产生明显的不良影响，但其含量＞0.05% 时，其影响迅速增大。

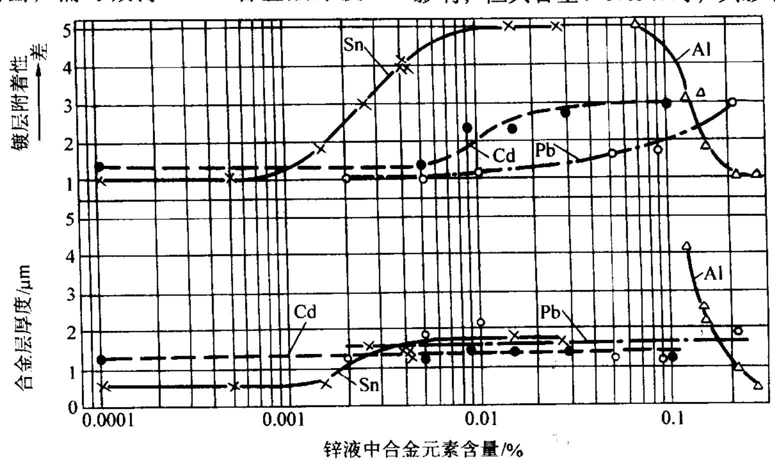


图 10.2-13　锌液中锡、铅、镉、铝对合金层厚度及附着性的影响
（镀锌工艺：改良森吉米尔法；锌液温度：450℃；镀层质量：300 g/m²；板厚：0.8 mm；锌液中铝含量：0.18%～0.20%）

（7）铋的影响

锌液中加少量铋可降低表面张力，提高浸润性和流动性。如图 10.2-14 所示，在锌液中添加不同量的铋，在同一温度下锌液的液流长度随锌液中铋含量的提高而增大。由于加铋后锌液流动性增大，在分批镀锌时，可减少锌瘤的形成及在部件缝隙及孔眼中锌的滞留。

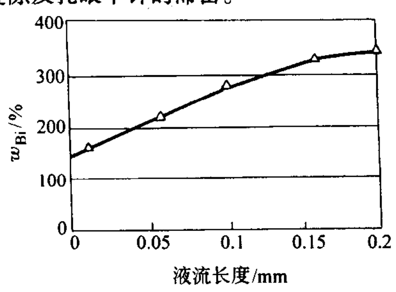


图 10.2-14　铋对锌液流动性的影响

此外，加铋还可降低锌耗，减少锌灰及锌渣的生成量，对镀层也有一定的光亮作用。

（8）镁的影响

锌液加镁可提高镀锌层的耐蚀性。据报道，无论在纯锌或锌铝合金中添加镁均可提高镀锌层的耐蚀性。图 10.2-15

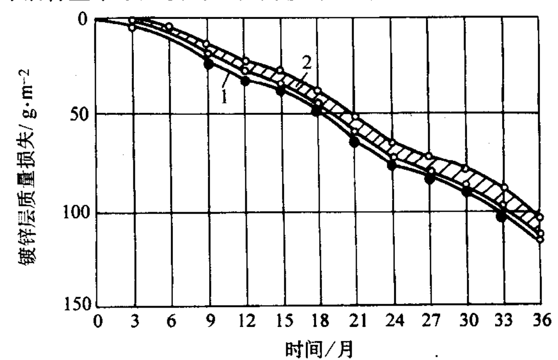


图 10.2-15　镁对镀锌层耐蚀性的影响
1—纯锌镀层；2—含镁 0.11%～1.08% 镀锌层

示出镁对镀锌层在大气环境下曝晒时腐蚀失重的变化。看出，含镁的镀锌层具有比纯锌层更好的耐蚀性。

试验得知，镁含量在0.024%~0.048%时，镀锌层的耐蚀性最高。但镁含量过高时，镁对镀锌层产生不良影响，例如，锌中镁含量在0.3%~5%时，镀锌层表面变得粗糙，外观呈乳白色，合金层变厚，硬度增大，镀层的附着性变坏。此外，镁易氧化，镀锌时，形成的面渣较多。

(9) 稀土金属的影响

稀土金属可提高锌液的流动性，降低表面张力，增强锌液对钢表面的浸润性。表10.2-5、表10.2-6分别示出稀土元素对锌对锌铝合金流动性及浸润性影响的比较数据。

表10.2-5 稀土对锌及锌铝合金流动性的影响

mm

温度/℃	Zn	Zn-RE	ZN-Al	Zn-Al-RE	Zn-Al-RE-Mg
460	120	146	115	136	138
480	144	188	122	138	162

表10.2-6 稀土对锌及锌合金浸润角（°）的影响

镀层锌合金	锌合金温度/℃						
	410	420	440	460	480	500	520
Zn		24.0	23.0	20.5	17.0	10.5	10.0
Zn-Al		33.0	28.0	24.5	20.0	14.0	7.5
Zn-Al-RE	15	14.5	14.0	12.0	10.0	5.5	4.5

稀土添加量对锌铝合金表面张力的影响示于表10.2-7。

表10.2-7 稀土添加量对锌铝合金表面张力的影响

稀土添加量/%	0.00	0.02	0.03	0.04	0.06	0.08	0.09
表面张力/$N\cdot m^{-1}$	0.818	0.730	0.725	0.721	0.715	0.713	0.710

注：试验温度为480℃。

此外，锌及锌铝合金中添加稀土可提高其镀层的耐蚀性。表10.2-8列出稀土对镀锌层及锌铝合金镀层的湿热试验和盐雾试验的结果。

表10.2-8 稀土对锌-5%铝镀层耐蚀性的影响

镀层合金	湿热试验开始出现白锈的时间/h	湿热试验的腐蚀速度/$g\cdot(m^2\cdot h)^{-1}$	盐雾试验的腐蚀速度/$g\cdot(m^2\cdot h)^{-1}$
Zn	24	0.023	0.024
Zn~5%Al	>28	0.005	0.011
Zn~5%Al-RE	>96	0.003	0.009

(10) 铜的影响

锌液中加铜可提高镀锌层的耐大气腐蚀性。例如，在纯锌镀层加铜0.8%时，镀层的腐蚀率可降低25%。然而，当铜含量>1%时，镀锌温度升高，合金层厚度急剧增大，而影响镀层的附着性。同时，引起锌渣生成量增多，镀层外观粗糙。

2.3 工艺因素的影响

(1) 锌液温度的影响

钢材热镀锌时，锌液温度一般控制在450~460℃。温度对钢材热镀锌过程中铁损（合金层中的铁量与锌渣中的铁量的总和）的影响是具有特征性的。当锌液温度在480℃时，Fe-Zn合金层的生长急剧加速，并有部分合金层脱落于锌液中形成锌渣（图10.2-16）。

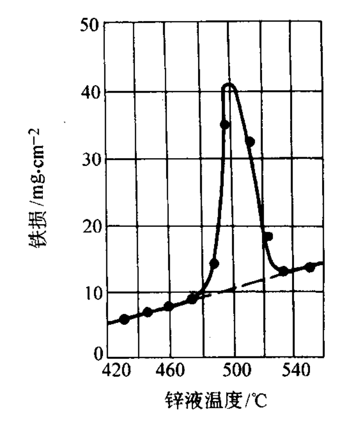


图10.2-16 锌液温度与铁损的关系

从图10.2-16看出，在浸镀时间不变的条件下，随锌液温度的提高，铁损平稳增长，而达480℃时，迅速增大；到500℃时，铁损达到最大值，以后随锌液温度的进一步提高，又迅速下降，到530℃时，铁损又恢复480℃以前那样，缓慢增大。

根据工业纯铁与铁饱和的锌液之间的反应，将铁损与浸镀时间的关系划分成三个温度范围的不同情况。

1) 低温抛物线范围（430~490℃） 在此温度范围内，铁损与浸镀时间的关系按抛物线规律变化，即

$$\Delta W = At^n$$

式中，ΔW为铁损；t为浸镀时间；A为常数（取决于温度）；n为指数，$n=0.5$。

在此温度范围内形成致密而连续的合金层，它包括了Fe-Zn二元系状态图中的各种合金相（在镀锌温度下）。这些相均缓慢而正常生长（相当于图10.2-17中的450℃曲线）。

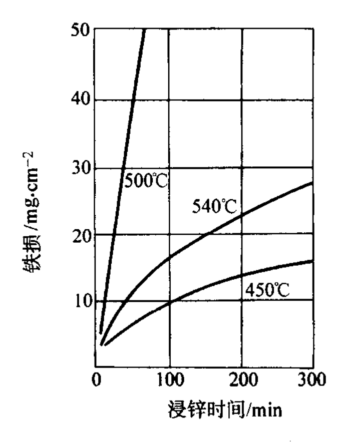


图10.2-17 铁损与锌液温度和浸镀时间的关系

2) 直线范围（490~530℃） 在此温度范围内，Fe-Zn之间的反应剧烈进行。铁损随浸镀时间按直线规律变化：

$$\Delta W = Bt$$

式中，B为取决于温度的常数，它随温度升高而急剧增大（相当于图10.2-17的500℃曲线）。这时合金层中ζ相呈粗大而疏松的柱状结构。在各柱状晶体之间有大量隙缝，锌液通过缝隙与ζ相层下部的δ_1相发生包晶反应：

$$液态\ \eta相 + 固态\ \delta_1 \longrightarrow 固态\ \zeta相$$

而使ζ相迅速长大，引起ζ相层过厚和脱落。

3) 高温抛物线范围（530℃以上） 当镀锌温度提高到530℃以上时，铁损随浸镀时间的变化又恢复到抛物线规律



(相当于图 10.2-17 中 540℃曲线)，但其 A 值变大。这时合金层中 ζ 相完全消失，而主要由 Γ 相和 δ_1 相构成。

(2) 浸镀时间的影响

碳钢热镀锌时，其合金层厚度在正常镀锌温度下均随浸镀时间延长而增大。合金层中各种 Fe－Zn 合金相的生长速度却不相同。一般情况下，ζ 相的生长速度最快，而 Γ 相最慢，δ_1 相的生长速度，在其开始形成时较缓慢，而以后的生长逐渐加快。图 10.2-18 列出低碳钢（0.08% C，0.4% Mn，0.006% Si）热镀锌（450℃）时合金层中各 Fe－Zn 合金相层厚度与浸镀时间的关系。看出，Γ 相和 ζ 相形成后均快速生长，但 Γ 相形成一定厚度（约 0.004 mm）就停止生长，而 ζ 相仍以最快速度生长。δ_1 相始终以较缓慢速度生长。随着浸镀时间的延长，ζ 相生长速度趋缓。在 100 min 左右与 δ_1 相的生长速度接近。这一现象表明，钢基体的铁原子通过 Γ 相和 δ_1 相层的扩散速率比锌通过 ζ 相层的速率大。因为随着 ζ 相层的变厚，锌原子向合金层内部的扩散距离加大，从而使 ζ 相的生长速度减慢，而落后于 δ_1 相的生长速率。

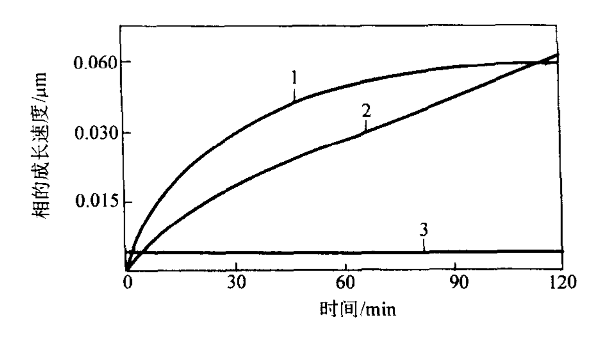


图 10.2-18 低碳钢热镀锌时，各相层厚度与浸镀时间的关系
1—ζ 相；2—δ_1 相；3—Γ 相

在一般热镀锌时间较短（1～3 min）的情况下，合金层中总是 ζ 相层最厚。

对于钢带连续热镀锌，由于浸镀时间很短（< 10 s），且在锌液中添加抑制合金层生长的铝，其合金层主要为 Fe_2Al_5 相，且其层甚薄。基本上不会产生上述现象。

2.4 钢带表面状态的影响

钢带表面状态包括表面粗糙度、轧制乳化液中油脂在钢带表面的残留状况及热轧后的酸洗状况。

(1) 钢带表面粗糙度的影响

热镀锌用冷轧原板的表面粗糙度对镀锌层厚度及附着性有较大影响。试验表明，表面粗糙度 R_a = 0.15～1 μm，最大深度 R_t = 4.3 μm 的钢板与 R_a = 0.40～1.5 μm，R_t = 6.5 μm 钢板相比较，在相同热镀锌工艺条件下，后者镀锌层的附着性优于前者。这是因为镀锌层与粗糙的钢带表面咬合，提高了镀层的附着性。

此外，钢带表面粗糙时，会提高锌液对钢带表面的浸润性，形成的镀锌层均匀而连续，不致有漏铁点形成。

粗糙的钢带表面有稠密的凹坑和突起点。在凹坑和突起部位合金层的结构也不相同。金相观察表明，在凹坑内有致密的 δ_1 相形成，其上部是较薄的 ζ 相层。在突起部位为开裂状的 δ_1 相，其上部是疏松粗大的 ζ 相结晶。这种粗糙不规则的合金层表面，在钢带离开锌液时，会附着较厚的锌液，从而使 η 相层增厚。

(2) 钢带轧制乳化液的影响

冷轧钢带轧制时使用的乳化液中含有约 1%～5% 润滑油。实践表明，乳化液中油含量过高，则镀锌层的附着性变坏。这时因为冷轧后钢带表面残留较多的油脂，这些油脂在热镀锌线的预热炉中很难除尽，阻碍了锌液与钢带表面的接触，影响合金层的形成，使镀层的附着性下降。然而，当采用美钢联法热镀锌生产线时，由于其前处理有电解脱脂工序，可全部除去钢带表面及凹坑内残存的油污。

3 镀锌钢材的性能

3.1 耐蚀性

(1) 耐大气腐蚀性

镀锌钢材具有良好的耐大气腐蚀性。镀锌层对钢基体的保护作用主要为电化学保护作用。因为锌的电极电位比铁低，锌层对钢基体呈阳极，铁为阴极。当在锌层表面有导电液膜存在时，锌层发生溶解而保护钢基体不受腐蚀。另外，在一般大气环境下，镀锌层表面的腐蚀产物为碱性碳酸锌 [$ZnCo_3 \cdot Zn(OH)_2$]。它对腐蚀介质和钢基体有一定的机械隔离作用，也可延长锌层的保护寿命。然而，在含有硫化物的大气中，其腐蚀产物是易溶于水的硫酸锌盐，易被雨水冲洗流失，不能抑制锌层的腐蚀。因此，在工业大气中，锌层的腐蚀较快。

镀锌钢材的使用寿命主要取决于腐蚀环境和锌层的厚度。图 10.2-19 及表 10.2-9 列出国外的腐蚀试验数据。

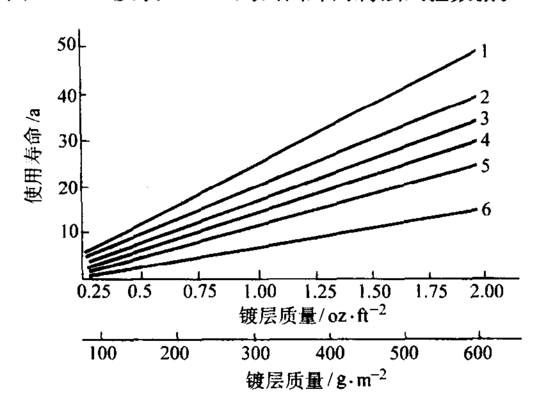


图 10.2-19 不同锌层厚度镀锌钢板的使用寿命
1—农村地区；2—海岸地区；3—海洋大气；4—城市地区；5—轻工业地区；6—重工业地区

表 10.2-9 国外镀锌钢板的大气曝晒试验数据

大气类型	腐蚀速率 /g·(m²·a)⁻¹	平均腐蚀速率 /g·(m²·a)⁻¹	使用寿命 /a
重工业地区	12～18	15	36
城市地区	12～18	15	36
海岸地区	11～14	13	42
农村地区	8～12	10	54
山区	3～8	6	90
干旱地区	2～5	4	135

注：使用寿命按锌层重量 600 g/m² 消耗 90% 的时间计算。

镀锌钢板在国内各大气曝晒试验场的试验数据分别列于表 10.2-10、表 10.2-11。

表 10.2-10 国内各地区镀锌钢板的大气曝晒试验数据

曝晒试验地点	青岛	成都	广州	舟山	北京	武汉
腐蚀速率 /g·(m²·a)⁻¹	9.29～14.98	7.71～11.04	6.57～7.80	2.80～5.19	2.90～5.08	4.03～6.39

注：表中数据为 1986～1989 三年的试验结果。



表 10.2-11　国内各试验场对镀锌钢板5年的大气曝晒结果

曝晒试验地点	北京农村大气	青岛海洋大气	武汉城市大气	江津工业大气	广州城市大气	琼海潮湿大气	万宁海洋大气
平均腐蚀率 /mm·a^{-1}	0.364	1.914	0.530	0.843	2.046	0.683	0.780

国内近年来，对不同的镀锌钢板不同处理条件的大气曝晒数据列于表 10.2-12 和表 10.2-13。

表 10.2-12　大气曝晒试验用镀锌钢板

编号	种类	镀层重量 /g·m^{-2}	基板厚度/mm	处理方式	基材种类	锌层形态
1	电镀锌	20/20	0.6	钝化	铝镇静钢	—
2	热镀锌	140/140	0.5	钝化	铝镇静钢	大锌花
3	热镀锌	100/100	0.6	钝化	铝镇静钢	大锌花
4		140/140	1.5	未钝化	铝镇静钢	大锌花
5	深冲电镀锌	20/20	1.0	钝化	IF 钢	—
6	深冲热镀锌	140/140	1.5	未钝化	铝镇静钢	小锌花
7	冷轧钢板	—	0.8	—	IF 钢	—
8	深冲热镀锌	70/70	0.9	钝化	IF 钢	小锌花

表 10.2-13　各试验站挂片一年的腐蚀速率

μm·a^{-1}

编号	广州	江津	北京	青岛	武汉
1	0.981 5	5.889 1	1.226 9	2.208 4	0.368 1
2	0.981 5	1.840 4	0.858 8	2.699 2	0.368 1
3	1.595 0	2.331 1	0.981 5	2.981 7	0.736 1
4	1.595 0	2.208 4	1.226 9	2.944 6	0.853 8
5	2.331 1	10.674 0	0.858 8	1.346 9	0.613 5
6	1.840 4	2.869 2	0.981 5	2.918 7	0.858 8
7	71.238 4	122.441 0	30.387 6	90.606 3	72.240 2
8	1.595 0	1.963 0	0.981 5	3.189 9	0.613 5

(2) 耐水介质的腐蚀性

镀锌层在水介质中的耐蚀性主要取决于水的 pH 值、水温及杂质的性质和含量。图 10.2-20 示出镀锌层和镀铝层在常温及 60℃下各种 pH 值水中的腐蚀率。

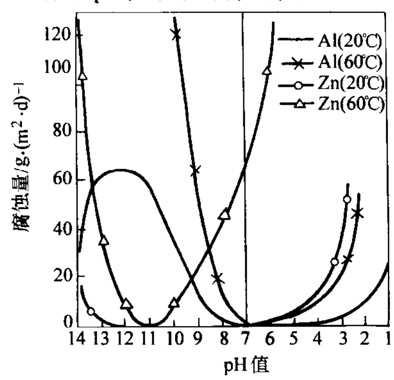


图 10.2-20　两种热镀层在常温及 60℃下 pH 值从 1~14 各种水中的腐蚀率

可以看出，镀锌层在 pH 值为 6~12 范围的常温水中具有较好的耐蚀性，而在酸性或强碱性水中，则发生急剧腐蚀。当 pH 值在 12.5 以上时，锌与碱发生剧烈反应，放出 H_2，同时产生溶解性的锌酸盐，其反应为：

$$Zn + OH^- + H_2O \longrightarrow HZnO_2^- + H_2\uparrow$$

镀锌层在常温水中的腐蚀率较小，但水温升高达 60℃时，腐蚀速率急剧增大，而水温进一步提高时，又有下降的趋势。表 10.2-14 列出镀锌层在不同温度的蒸馏水中的腐蚀率。

表 10.2-14　镀锌层在蒸馏水中的腐蚀率

水温/℃	腐蚀率	
	mg·(dm^2·a)$^{-1}$	mm·a^{-1}
20	3.9	0.020
50	13.7	0.71
55	76.2	0.38
65	577.0	3.00
75	460.0	2.34
95	58.7	0.30
100	23.5	0.12

水中所含杂质的性质和浓度对镀锌层腐蚀性也有一定影响。当在 60℃水中通入空气时，会引起锌和铁的极性逆转，即锌的电位比铁高，这时锌呈阴极，铁呈阳极，锌不受腐蚀，而铁发生孔蚀。另外，水中含有碳酸和硝酸较多时，也易引起极性逆转。含有氯化物和硫酸盐的水，不易发生极性逆转。这时，镀锌层呈阳极，其腐蚀产物主要是多孔性的 $Zn(OH)_2$ 和碱式锌盐。

在海水中，由于镁盐对锌层的腐蚀有抑制作用，比其在同浓度的食盐水中的耐蚀性好。厚度 25 μm 的镀锌层的使用寿命可达一年以上。

(3) 在土壤及建筑材料中的耐蚀性

镀锌层在土壤中的耐蚀性与土壤中的水分、溶氧量、所含盐类的性质和浓度、pH 值等因素有关。由于其影响因素十分复杂，土壤对镀锌层的腐蚀各地段会有很大区别。其使用寿命可从数日到数年。一般说，在无机质的氧化性土壤中，镀层重量 600 g/m^2 的镀锌层可有 10 年以上的使用寿命，但在无机质的还原性土壤中或在有机质的强还原性土壤中，其使用寿命会大大缩短。

镀锌层在各种建筑材料中的耐蚀性也有很大差别。表 10.2-15 列出各种建筑材料对镀锌层的腐蚀率。

表 10.2-15　镀锌层在各种建材中的腐蚀率

建筑材料名称	镀锌层的腐蚀率/mg·(cm^2·a)$^{-1}$
纤维板	12
石棉水泥	12
红砖	156
矿渣棉	180
水泥	756
石膏	888

注：19℃下测定的数据。

此外，在油田开采中，由于油井附近地下水中含有 H_2S（约为 240~400 mg/L），采用镀锌钢管比未镀锌的裸钢管可提高使用寿命 5~6 倍。如果将镀锌钢管经 500~550℃下退火处理，使锌层全部转变成 Fe-Zn 合金层，则其耐蚀性会



大大提高（表 10.2-16）。

表 10.2-16 经扩散处理的镀锌钢管与未镀锌裸管的腐蚀速率

钢管种类	镀层厚度 /μm	介质状况	使用时间 /d	腐蚀速率 /mg·(dm²·d)⁻¹
扩散处理镀锌管未镀锌裸管	100～200 —	含 H_2S 约 13 mg/L 的充气的层状水中	21	0.3～0.8 42.2～62.0

3.2 力学性能

（1）镀锌钢板的力学性能

镀锌钢板在使用时大都需要进行加工变形，因此要求其具有良好的深冲性和足够的机械强度。然而，现代化的改进的森吉米尔法连续热镀锌生产线不能满足上述要求。只能生产轻度深冲性产品，但必须降低钢带运行速度 10%～25%。对于高深冲镀锌板，必须将钢板（08Al）预先在罩式退火炉内进行脱碳退火，将碳含量从 0.08%降到 0.008%～0.01%。这时，其中的氮化铝晶体可在晶面上析出，它可限制晶体的长大，而有利于形成深冲性良好的饼状晶粒组织。

对于汽车用的低合金高强度钢热镀锌板，它是在钢中添加 0.008%～0.01%Ti，并控制 Ti/C＋N≥7.5，可将其镀锌板的力学性能大大提高，其 σ_s 值可达 354 MPa，σ_b 值可达 510 MPa，HRB 可达 75。

各种深冲级热镀锌板的力学性能示于表 10.2-17。

表 10.2-17 深冲用热镀锌板力学性能实例

等 级	生产方法要点	σ_s /MPa	σ_b /MPa	δ /%	杯突值/mm	表面硬度 HRB
轻度深冲级	钢带运行速度降低 20%	269.7	341.3	38.6	9.07	54.0
深冲Ⅰ级	镀锌后用罩式退火炉 280℃下退火 24 h 后平整处理	202.0	314.8	42.2	10.75	45.5
深冲Ⅱ级	钢带先在罩式炉中退火，然后镀锌	200.0	287.3	41.6	10.68	47.1
深冲Ⅲ级	1）超低碳钢（C：0.005%） 2）含 Ti 钢（Ti：0.1%）	139.3	323.6	43.9	11.10	40.0

（2）镀锌钢丝的力学性能

通常，按钢丝碳含量的不同，将钢丝分为低碳钢丝与高碳钢丝（含中碳钢丝）两大类。两类钢丝经热镀锌后的力学性能示于表 10.2-18。

表 10.2-18 镀锌低碳钢丝与高碳钢丝力学性能实例

类 别	碳含量/%	力 学 性 能
镀锌低碳钢丝	0.05～0.22	σ_b = 343～686 MPa；δ = 20%～40%
镀锌高碳钢丝	0.25～0.75	σ_b = 1 176.7～1 961.2 MPa

镀锌低碳钢丝的力学性能与钢丝的退火方式有关，而与热镀锌的温度几乎无关。镀锌的中高碳钢丝的力学性能则与热镀锌温度有密切关系（见图 10.2-21）。镀锌钢丝的缠绕性能还受钢丝表面状态的影响。因为热镀锌有合金层在钢丝表面形成，其表面状态发生变化，使钢丝的缠绕性能下降（图 10.2-22）。

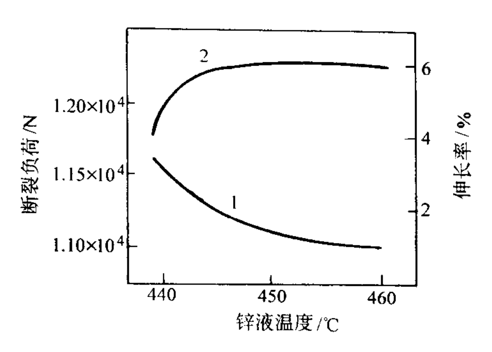


图 10.2-21 高碳镀锌钢丝力学性能与热镀锌温度的关系（ϕ3.2 mm，镀锌时间：35 s）
1—断裂负荷；2—伸长率

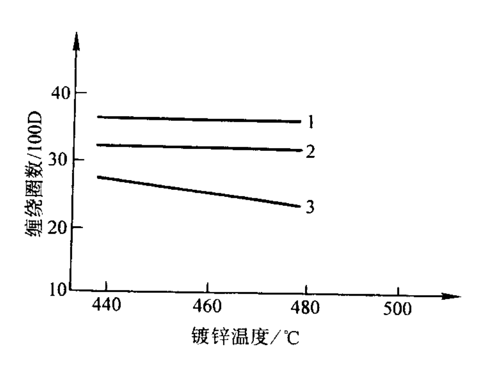


图 10.2-22 镀锌温度对钢丝缠绕性的影响
1—镀锌前；2—镀锌层用盐酸除掉；3—镀锌后

高碳钢丝热镀锌后强度下降，但镀后再经拉拔，其强度则可显著提高（见表 10.2-19）。

（3）镀锌钢管及结构件的力学性能

国标 GB/T 3091—2001 中规定钢管在热镀锌前的力学性能为：σ_b 不小于 395 MPa，δ 不低于 15%。镀锌后一般不做力学性能测定。钢管热镀锌后的力学性能通常发生少许下降。其下降程度与镀锌工艺有关。熔剂法热镀锌因钢管仅在锌锅中经受 480～510℃高温，时间仅 20～40 s，对其力学性能影响甚微。然而，采用氢还原法热镀锌时，因钢管在预热及还原炉内被加热到 720～760℃高温而被退火，晶粒长大，强度的降低较多。另外，钢管经热镀锌后，可消除钢管成型时的内应力及焊接时焊缝处的热应力，从而可改善其切削加工性。

钢结构件热镀锌一般不测定力学性能。

3.3 焊接性能

镀锌钢板具有良好的焊接性，可以点焊或缝焊。点焊时可获得与碳钢板相近的焊接强度，即使进行连续点焊，如果焊接条件适当，也能得到满意的结果。通常，焊接电流应比低碳钢板增大 10%～15%。由于铜电极易与锌反应，而容易烧损。

4 镀锌钢材的用途

镀锌钢材用途十分广泛，遍及国民经济各部门。表 10.2-20 列出镀锌钢材的主要用途。



表 10.2-19　镀锌高碳钢拉拔前后力学性能

含碳0.6%高碳钢丝	拉拔率/%	钢丝直径/mm	σ_b/MPa	δ(245 mm)/%	ψ/%	缠绕圈数 $D\times100$	镀层厚度/μm
未镀锌	40	4.28	1 308	2.4	53.9	38	
镀锌		4.39	1 249	3.3	46.6	11	55
一次拉拔	20	3.93	1 404	1.6	46.6	22	45
二次拉拔	36	3.53	1 454	1.9	47.8	28	41
三次拉拔	49	3.13	1 519	1.6	47.3	37	38
四次拉拔	59	2.81	1 565	1.6	48.6	41	32
五次拉拔	67	2.51	1 634	1.4	45.9	38	30

表 10.2-20　镀锌钢材的主要用途

镀锌产品	主　要　用　途
镀锌钢板（带）	1）建筑业：屋面板、墙壁、落水槽、落水管、下水道、龙骨架、通风管道、空调系统等 2）车船制造业：汽车面板及框架、火车外皮及内部结构件、轮船的顶棚及墙壁等 3）容器制造业：石油储存容器、各种化工原料用容器、工业用各种水槽、水箱、军用子弹箱、食用发酵容器、粮食储仓、集装箱、民用各种容器等 4）机电工业：机械构件、电机外壳、冷藏库、配电柜、电缆包皮、电缆桥架、电线软管等 5）家电及其他行业：洗衣机、电冰箱、吸尘器、空调器、微波炉、烘烤箱、烟囱、保险柜及家具等
镀锌钢丝	低碳钢丝 1）通信电缆、架空地线等 2）矿山、海岸、河堤、山道等用安全保护网等 3）一般用途的各种编织物、有刺钢丝、捆绑用钢丝等中、高碳钢丝 4）桥梁用吊桥钢索、斜拉桥钢索及钢丝绳等 5）输配电用钢芯铝绞线的芯线及吊线等 6）公路及高速公路用护栏钢丝绳等 7）船舶用钢丝绳（固定船舶及起吊钢丝绳）等 8）鱼业用拖网钢丝、防鲨网等
镀锌钢管	1）化工设备方面：水、汽、油、压缩气、煤气、液态原材料的输送管道、各种热交换器管道、反应器管道等 2）石化设备方面：石油加工设备及海洋石油采运管道等 3）水利工程及采矿业：矿井用输水管道、压缩机送风管、通风管道等 4）城市建筑业：水管、煤气管、暖气管及上下水道等
镀锌钢结构件	1）广播电视塔及拉线桅杆等 2）邮电通信用各种铁塔、微波塔等 3）远距离输电铁塔 4）各种用途的钢构架（防雷、照明及广告宣传牌等） 5）各种建筑用钢结构件 6）交通设施用钢结构件（护栏、立柱及连接件、标志杆等） 7）公路及铁路用桥梁等

编写：刘邦津（钢铁研究总院）



第 3 章　汽车用合金化镀锌板

1　概述

1.1　汽车用合金化镀锌板性能与镀层相结构

汽车用合金化镀锌板的最重要性能是其冲压成形性。当原板采用 IF 钢后，其冲压成形性得到极大提高。但经热镀锌并合金化处理后，其合金化镀层则由一些脆性的 Fe-Zn 金属间化合物构成。因而在冲压成形时，容易发生镀层剥落问题。其剥落形式主要有两种：粉化与剥离。前者呈颗粒状，尺寸小于镀层厚度；后者呈片状，尺寸大于镀层厚度。

关于镀层在冲压成形时剥落的机理，国外学者进行了多年的研究，并取得了有益的结果。对于粉化的机理，目前仍存在不同的见解。一种认为粉化剥落主要是铁含量高的 Γ 相层过厚引起的。即当合金化镀锌板在外加应力作用下，δ_1 相层中固有的纵向裂纹向其下部的 Γ 相层中扩展，并与 Γ 相层中的横向裂纹相遇而发生粉末状剥落。一种认为过度合金化引起不均匀的致密 δ_1 相生长所致，因为致密 δ_1 相的铁含量过高，硬度过大引起脆性断裂。镀层的剥离主要是镀层表面含有残余的 ζ 相，该相铁含量较低，硬度低，有一定的延展性，可阻止 δ_1 相中的裂纹向镀层表面传播，从而提高了镀层的耐粉化性。但 ζ 相在冲压时，由于其摩擦系数大，容易在钢基体/镀层界面上发生破裂而剥离。因此，在生产中控制合适的镀层相结构和铁含量是制取质量良好合金化镀锌板的关键技术问题。

1.2　热镀锌及合金化过程中 Fe-Zn 合金相的形成机理

为制取具有适宜合金相层和铁含量的合金化镀锌板，对热镀锌及合金化过程反应机理的了解是十分必要的。在这方面，国外学者曾进行了大量研究，正逐步揭示出 Fe-Al 及 Fe-Zn 合金反应机理及反应规律，并用于指导生产，取得了有益的结果。

通过研究得知，镀锌和合金化反应受钢基体化学成分的影响最大。研究重点在于钢基体化学成分对 Fe-Al 抑制层的形成及合金化处理时抑制层的破坏以及 Fe-Zn 合金相形成反应的影响。研究得知，IF 钢中的磷可抑制 Fe-Zn 反应的暴发式组织的形成，减少硬度大的 Γ 相而有利于塑性较好的 Γ_1 相的形成。

1.3　热镀锌及合金化处理装备的发展

在钢带连续热镀锌和合金化处理设备及其过程控制技术上近 10 余年也有较大发展，例如，开发了高温退火炉，提高了钢带退火效率，改善了结晶的均匀性及钢带的板形；改进了镀锌层厚度控制技术，提高了锌层的均匀性；采用高频感应合金化加热炉和高效的冷却技术等。此外，为达到理想的合金化程度，取得最佳的合金相结构和铁含量，开发了在线控制技术，例如 X 射线荧光法在线测量及相应的传感器等。

1.4　高强度高深冲性合金化镀锌板的开发

随着汽车工业的发展，近年来，对汽车抗冲撞的安全性及汽车车体轻量化的要求日益迫切。因此，各国研究者竞相研发具有此性能的低合金高强度钢板及研究其热镀锌和合金化特性。在新开发的低合金高强度钢基体方面，主要有固溶强化型的 TiNb－IF 钢添加 Mn 的钢板，在经热镀锌和合金化处理后，所得合金化镀锌板的力学性能大大提高：屈服强度达 200～400 MPa，抗拉强度达 500 MPa，伸长率达 20%以上，r 值大于 2，n 值大于 0.2。此外，在 TiNb－IF 钢中添加 1.6%Cu 的烘烤硬化型（BH 钢）钢板、含有马氏体组织的双相钢、在 0.08%C－2%Mn 钢中添加 0.15Mo 的高强度钢及强度更高的相变诱发塑性钢（TRIP）等均有望用于制备汽车用的高强度高深冲性的合金化钢锌板。

2　IF 钢的特性

汽车车形的复杂化使汽车用面板的成形更加苛刻。因而对汽车钢板的力学性能提出了更加严苛的要求：高的塑性应变比（r 值）、高的应变硬化指数（n 值）、低的屈服强度（σ_s）、高的抗拉强度（σ_b）、合理的屈服比、低的时效指数（A_1 值）和低的屈取延伸值。此外，还应有足够的抗凹陷性，能最大限度地吸收冲撞能，以保持车形完好及安全。这样一来，原来的加磷的铝镇静钢已无法满足，而具有超深冲性的无间隙原子钢（IF 钢）便应运而生。此种钢于 20 世纪 60 年代后期由美国阿姆柯公司开发出来。它是在超低碳钢中添加钛、铌等元素，将钢中残余的微量碳和氮原子固定成为碳和氮的化合物（TiCN 和 NbCN），从而使铁素体成为纯净的组织，无间隙原子存在。

众所周知，钢中碳原子溶于钢中的形式是嵌入各晶格结点上铁原子的间隙中，形成间隙固溶体，碳为间隙原子。由于碳原子体积比铁原子小得多，故它在晶格中容易移动。当钢材加工变形时，铁原子受应力作用而发生位错（移动），而这些间隙原子容易聚积到位错中，使铁原子的移动受到间隙原子的阻碍而难于变形。如强制其变形，就会发生破裂。因此，为使钢材具有好的加工性，必须除去这些间隙原子，其中特别是碳。

无间隙原子钢的加工性大大提高，其 r 值可达 2 以上，无时效性，消除了不连续的屈服现象。表 10.3-1 列出深冲级沸腾钢、铝镇静钢及 IF 钢的力学性能指标。

表 10.3-1　三种深冲性钢的力学性能指标

钢　种	σ_s /MPa	σ_b /MPa	δ /%	$\bar{r}$	n
深冲级沸腾钢	180～190	290～310	44～48	1.0～1.2	0.22
铝镇静钢	160～180	290～300	48～50	1.4～1.8	0.225
IF 钢	150～170	280～300	40～50	1.6～2.2	0.23～0.25

IF 钢由于其晶界贫化，在二次加工时易发生晶间断裂，故通常在钢中添加微量硼以防止。

目前实用化的 IF 钢主要有如下两种：

1）超深冲 IF 钢，即在超低碳钢中添 Ti 或 Nb，固定钢中残余 C 和 N 的一般的 IF 钢，其化学成分及性能指标示于表 10.3-2。

表 10.3-2 IF 钢的典型化学成分及性能指标

化学成分（质量分数）/%							均热温度/℃	卷取温度/℃	冷轧压下率/%	退火温度/℃	σ_s/MPa	σ_b/MPa	δ/%	$\bar{r}$	A_1
C	Mn	P	S	Al	N	Ti									
0.003 5	0.18	0.010	0.009	0.035	0.002 5	0.034	1 100	625	80	750	165	310	48	1.78	0

2）超深冲高强度 IF 钢，此种钢是通过 Ti 固定钢中的 C 和 N，以确保其成形性，同时适量增加置换固溶原子 P、Si、Mn 元素，通过固溶强化，以保证其强度。其中 P 是最有效置换固溶强化元素。为了抑制磷的晶界脆化作用，需加入适量的硼，其 B/N = 0.8～1 为最好。这种钢的抗拉强度可达 400 MPa，$\bar{r}$ 值可达 2.1。表 10.3-3 列出其典型化学成分及其性能指标。

另外，研究还表明，单独加 Ti 或 Nb 的 IF 钢性能均不如复合添加的好。这可从 Ti-Nb 复合添加的 IF 钢与单独添加 Nb 的 IF 钢力学性能随退火温度的变化看出（图 10.3-1）。

表 10.3-3 超深冲高强度 IF 钢的典型成分和性能指标

化学成分（质量分数）/%								冷轧压下率/%	连续退火温度/℃	σ_s/MPa	σ_b/MPa	δ/%	$\bar{r}$	A_1
C	Mn	Si	P	S	Al	N	Ti							
0.005	0.34	0.03	0.065	0.010	0.061	0.002 2	0.064	80	775	201	393	41	2.09	0

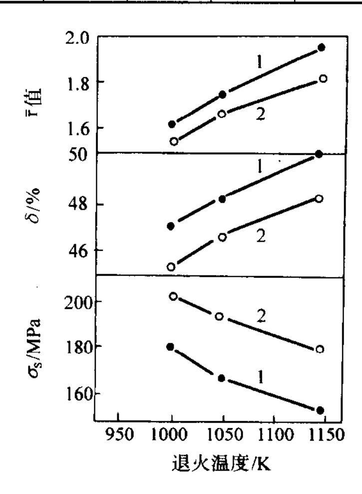


图 10.3-1 两种 IF 钢的力学性能与退火温度的关系
1—TiNb - IF 钢；2—Nb - IF 钢

表 10.3-4 汽车用合金化镀锌板主要性能及检测方法

使用性能	评价项目	检测方法	
耐蚀性	1）耐穿孔腐蚀性 2）耐铲削性 3）耐点焊性 4）耐边缘锈蚀性	实验室与实车	1）利用平板及实车结构试片进行复合环境腐蚀试验 2）进行实车耐盐水腐蚀试验
涂装性	1）涂膜附着性 2）涂装完整性	实验室	1）耐水浸附着性试验 2）耐凹陷性试验 3）涂装鲜艳性试验
加工成形性	1）冲压成形性 2）镀层耐剥落性（粉化、剥离）	实验室与零部件	1）合适的冲压加工条件范围试验 2）拉膜试验（draw bead）
焊接性	点焊性	实验室	1）合适的焊接条件范围试验 2）连续点焊寿命试验

3 IF 钢合金化镀锌板使用性能与镀层相结构和铁含量的关系

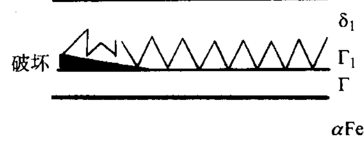
3.1 汽车用合金化镀锌板的使用性能及其检测方法

汽车用合金化镀锌板的主要使用性能包括优异的冲压成形性、点焊性、涂装性和耐蚀性。其中尤以冲压成形性和点焊性为突出。大量的研究表明，这些性能与合金化镀锌板镀层的相结构和铁含量有直接的关系。对使用性能的检测方法也做了规定。表 10.3-4 列出汽车用合金化镀锌板使用性能及检测方法。

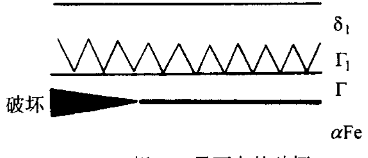
3.2 冲压成形时镀层附着性与镀层相结构和铁含量的关系

合金化镀锌板在加工成形时，由于钢板变形及其与冲压模具表面的摩擦而引起镀层的破坏。这不仅损害其耐蚀性而且对冲压作业的连续进行也大受影响。

合金化镀锌板的镀层是由 Fe-Zn 金属间化合物构成。在变形时，镀层的脆性破坏是不可避免的。关于合金化镀锌层破坏方面的研究资料很多。归纳起来，这种破坏主要发生在两个部位：一是镀层内部的破坏，一是镀层/钢基体界面上的破坏（图 10.3-2）。



(a) 镀层内部破坏



(b) Γ 相/αFe 界面上的破坏

图 10.3-2 合金化镀锌板镀层破坏模型

汽车用的合金化镀锌板在冲压成形时可能有三种破坏形式，即所谓镀层的粉化（powdering）、镀层的剥离（flaking）和镀层的擦伤（galling）。

粉化是在合金化镀锌板加工成形时，Fe-Zn 合金层以粉



末状或以小颗粒状从镀层上剥落，其颗粒尺寸一般小于镀层厚度。粉化主要是镀层本身脆性引起的。

剥离是合金化镀锌板加工成形时，镀层以片状颗粒从镀层/钢基体界面上剥落，使钢基体的表面外露。剥离主要受镀层/钢基体界面强度制约。剥离的片状颗粒尺寸一般大于镀层的厚度。

擦伤是模具中的碎片颗粒（也许是镀层粉化或剥离下来的颗粒粘附在模具表面）被压入镀层中引起的破坏。擦伤一般是因摩擦系数过大引起的。

（1）镀层粉化性与镀层相结构和铁含量的关系

影响合金化镀锌板使用性能的最主要和最常见问题是其在冲压成形时镀层发生粉化性剥落。为评价合金化镀锌板的耐粉化性，曾使用过许多试验法。其中，较为简单的方法有180°U 形弯曲试验法和 60°V 形弯曲试验法；较为复杂的有 Double - Olsen 试验法、圆柱形杯试验法和拉膜试验法等。后几种方法在实验室条件下模拟实际冲压过程对评价镀层的耐粉化性有较高的准确性。

对不同合金化处理温度下的 Ti-IF 钢合金化镀锌板（化学成分和合金化镀层的基本数据示于表 10.3-5），用圆柱形杯试验法和 60°V 形弯曲试验法测定其镀层平均铁含量与粉化量的关系，同时还分析了镀层平均铁含量与其相结构的关系，所得结果分别列于图 10.3-3 和图 10.3-4。

由图 10.3-3 看出，镀层的粉化开始于镀层平均铁含量 3 g/m² （相当于 5%Fe）。在高的铁含量下，镀层的粉化量呈直线方式增大，并达到很高的程度，约为 8 g/m²。

从图 10.3-4 看出，铁含量小于 3 g/m² 时，镀层主要由 η 和 ζ 相构成，δ_1 和 Γ 相很少。5 g/m² 以上时，主要由 δ_1 和 Γ 相构成，镀层表面可能残留少量 ζ 和 η 相的混合物。这表明，平均铁含量 5 g/m² （相当于 10%Fe）是镀层铁含量的临界成分。

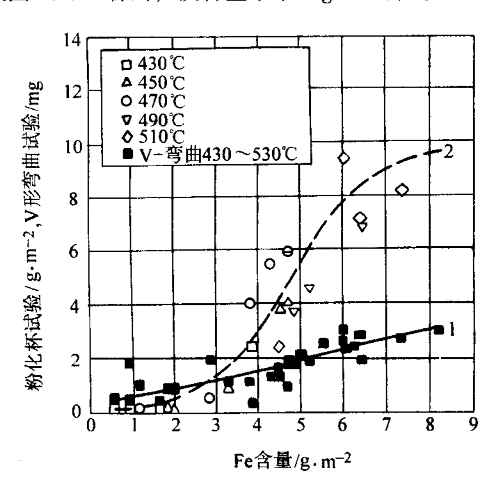


图 10.3-3　Ti-IF 钢合金化镀锌板粉化失重与镀层平均铁含量的关系

1—60°V 形弯曲试验；2—粉化杯试验

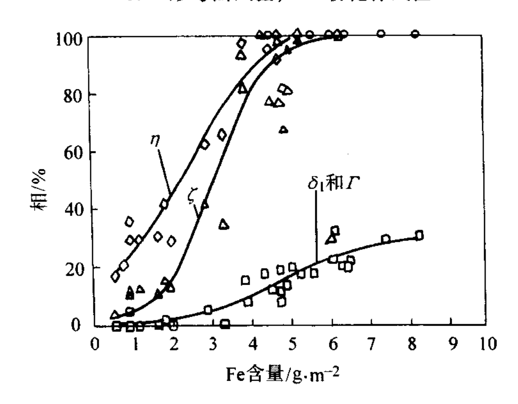


图 10.3-4　Ti-IF 钢合金化镀锌板镀层相组成与其铁含量的关系

表 10.3-5　试验用 Ti-IF 钢化学成分及热镀锌层数据

Ti-IF 钢的化学成分/%							热镀锌层基本数据		
C	Mn	Si	Ti	Al	S	N	Fe 含量 /%	Al 含量 /%	镀层质量 /g·m⁻²
0.002	0.16	0.01	0.06	0.028	0.006	0.003	0.19	0.36	45～50

另据报道，W. Van Koesvld 等人采用 Double Olsen 试验法和圆柱形杯试验对工业产品 TiNb-IF 钢合金化镀锌板和Ti-IF 钢合金化镀锌板的粉化性进行了研究。Double Olsen 试验法是取直径 80 mm 圆片形合金化镀锌板用直径 20 mm 的球面压入埃里克森（Erichsen）杯中，使之变形，测量其镀层失重。圆柱杯试验法是取直径 64 mm 合金化镀锌板冲压到圆柱形杯中，杯的内径为 32 mm，测量其粉化失重。

对 TiNb-IF 钢合金化镀锌板的 Double Olsen 法试验结果列于图 10.3-5。当镀层中铁含量大于 6 g/m² 时，镀层的粉化量急剧增大，粉化失重随合金化程度的提高而持续增大（合金化程度用铁含量表示），而且合金化温度对镀层的粉化性有很强的影响。在 500℃下合金化时，粉化失重在较长时间合金化处理后被拉平，不再增大。然而在 550℃下合金化时，镀层中平均铁含量达 11 g/m²，则其粉化失重达到最大值，超过此极限后，粉化失重有下降趋势。

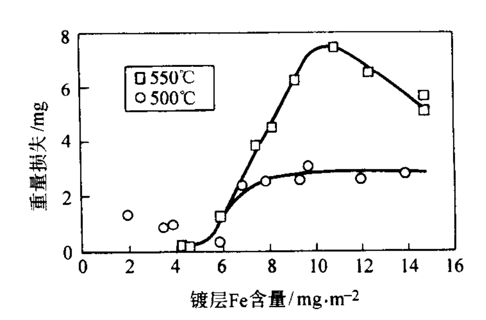


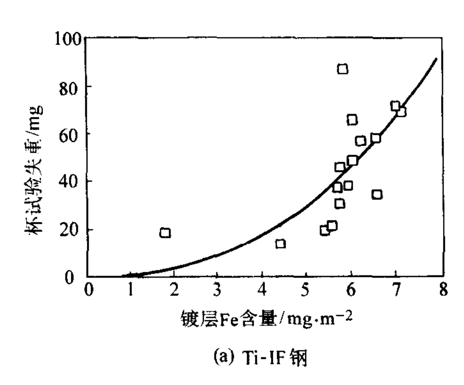
图 10.3-5　TiNb-IF 钢热镀锌板合金化温度对其粉化行为的影响（Double Olsen 试验）

对工业产品的 Ti-IF 钢和 TiNb-IF 钢合金化镀锌板用圆柱形杯试验法比较其粉化性，如图 10.3-6 所示。看出，TiNb-IF 钢合金化镀锌板镀层中平均铁含量与粉化失重的数据整齐而集中，且比 Ti-IF 钢合金化镀锌板低一些。这一现象表明，TiNb-IF 钢合金化镀锌板的耐粉化性优于 Ti-IF 钢合金化镀锌板。

（2）反粉化窗口

为使生产的产品质量和性能得到保证，工业上引入了“工艺窗口”的概念。生产者要对窗口内的相关工艺参数在生产过程中均应加以严格控制。

从前述的资料得知，在镀锌板合金化处理时，提高合金化温度会降低镀层的耐粉化性。这种趋势在一个很宽大的温度范围内得到证实，如图 10.3-7 所示。图中的数据是对厚度 0.7 mm 的 TiNb - IF 钢带在实际连续热镀锌生产线上，锌液中铝含量 0.13%锅中浸镀后工业生产的镀锌钢带上取样，然后在试验室的 CASIM 合金化炉中处理。均热时间 5～45 s，相应的镀层中铁含量变化于 0.8%～15%，镀层质量变化于 55～90 g/m² 之间，合金化镀层中铝含量为 0.25%。



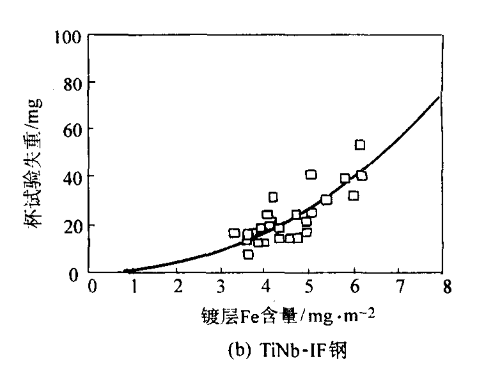


图 10.3-6 工业生产的 Ti-IF 钢和 TiNb-IF 钢合金化后耐粉化性的比较（圆柱形杯试验）

前已述及，当镀层中铁含量超过 6 g/m² 时，粉化失重变得更加严重。这种情况在较高合金化温度（550℃）下尤为突出（参见图 10.3-5)，而且镀层的最大粉化敏感性是在铁含量 10 g/m² 左右。这在图 10.3-7 中得到证实。

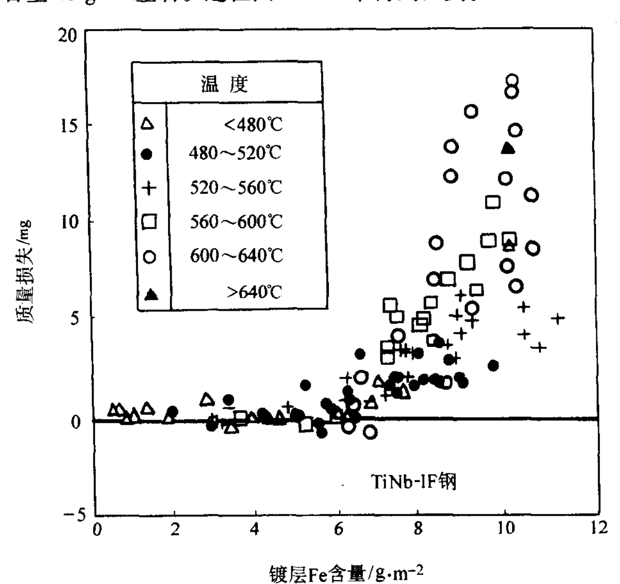


图 10.3-7 合金化温度和镀层铁含量对镀层粉化失重的影响
（Double Olsen 试验）

根据上述结果，可对合金化温度和时间提出最小粉化的工艺窗口。如图 10.3-8 所示，将这些试验数据在坐标图上划分成三个区域，它们分别是：①未完全合金化镀层（镀层中含有大量 ζ 和 η 相），这种镀层几乎不发生粉化；②完全合金化的镀层，这种镀层的粉化量很低；③过度合金化的镀层，这种镀层的粉化量很大。

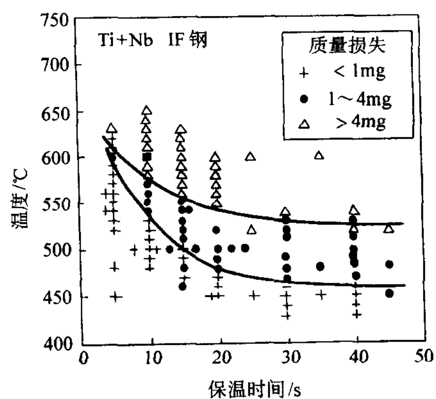


图 10.3-8 反粉化的工艺窗口
（据 Double Olsen 试验）

从图 10.3-8 看出，随着合金化温度的提高，反粉化的工艺窗口变得愈来愈窄小。当合金化温度为 600℃时，允许的温度波动（窗口）仅为 10℃。这使合金化镀锌板生产过程的控制范围过于窄小，不易做到。然而，合金化温度在 500℃下，合金化时间虽然变长，但工艺窗口增大到 50℃，这样就很容易对合金化过程进行控制。

（3）镀层剥离性与镀层相结构和铁含量的关系

影响合金化镀锌板使用性能的第二个常见的问题是其在冲压成形时，镀层从钢基体表面以片状形式剥落。为评价合金化镀锌板的剥离性，采用搭接剪切试验法（iap shear test)。此法的实质是将两块尺寸相同的合金化镀锌板试片用胶合剂搭接黏合后进行拉伸，测定其拉伸强度值。目前此种试验法所用试样尺寸规格及拉伸速度等均不统一。一般采用的搭接面为 250 mm²，拉伸速度 0.5～50 mm/min 不等。

对 Ti-IF 钢合金化镀锌板用搭接剪切试验法（黏合剂为 Teroson GmbH Terokal 系列）试验了剪切强度。试验用 Ti-IF 钢化学成分其热镀锌层数据见表 10.3-6。

表 10.3-6 Ti-IF 钢化学成分及镀锌层基本数据

Ti-IF 钢化学成分（质量分数）/%							镀层			
C	Si	Mn	Ti	Al	S	N	Fe /%	Al /%	镀层质量 /g·m⁻²	Al/%（钢）
0.002	0.01	0.16	0.06	0.028	0.006	0.003	0.19	0.36	45～50	0.18

对剪切试样破裂面的观察发现，镀层的剥离发生在 Γ/钢基体的界面上，其破裂面的形貌特征示于图 10.3-9。从破裂面形貌看出两个典型特征：

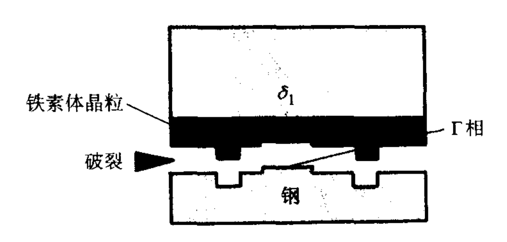


图 10.3-9 剪切试验后破裂面的形貌示意图

1）钢基体表面的铁素体晶粒被拔出并黏附于镀层上；
2）有少量 Γ 相晶粒仍残留在钢基体表面。

足立等人对 Ti-IF 钢合金化镀锌板用搭接剪切试验法研究了剪切强度与镀层相结构和铁含量的关系。搭接用黏合剂为液态环氧树脂系列，拉伸速度为 1 mm/min。钢基体化学成分



及镀锌和合金化处理条件分别示于表10.3-7及图10.3-10。

表10.3-7 试验用钢板化学成分（质量分数）%

钢种	C	Si	Mn	P	S	Al	Ti
Ti-IF	0.002	0.012	0.18	0.012	0.003	0.059	0.042

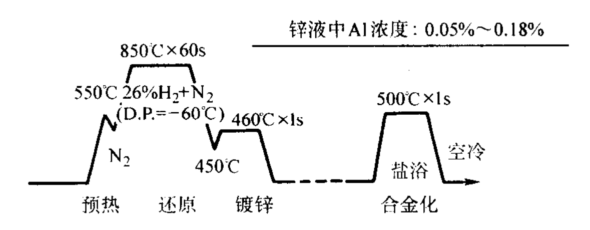


图10.3-10 热镀锌和合金化处理条件

试验得出界面强度与镀层中平均铁含量（或称合金化度）的关系并不规则，铁含量低于7%及大于11%时，其界面强度均较高，而铁含量在9%附近时最小（图10.3-11）。

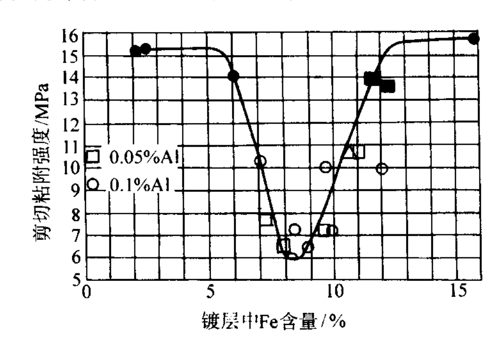


图10.3-11 Ti-IF钢合金化镀锌板镀层中铁含量与其剪切强度的关系

（符号：黑点代表在粘合处破坏；白点代表在界面上破坏）

对上述现象可从镀层的结构分析得以理解。对不同合金化条件下镀层结构的显微观察及铁含量的测定（图10.3-12）表明，镀层中各种合金相（$FeZn_{13}$（ζ）、$FeZn_7$（δ_1）、Fe_5Zn_{21}（Γ_1）及Fe_3Zn_{10}（Γ））随合金化度不同而变。合金化度在7%Fe附近时，镀层中有$\eta+\zeta+\delta_1+\Gamma$四个相共存；合金化度在9%～10%Fe时，有$\zeta+\delta_1+\Gamma$三个相共存；合金化度在10%～11%时，$\Gamma_1$相在$\delta_1$相和Γ相的界面上形成，同时Γ相有明显长大。

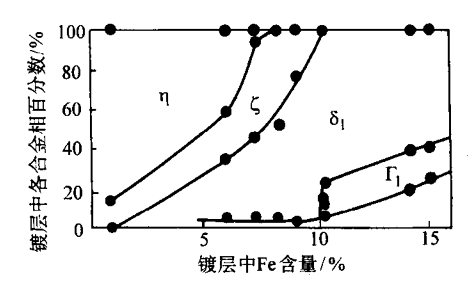


图10.3-12 镀层平均铁含量与相结构的关系

（锌液中铝含量为0.1%）

观察发现，当合金化度在11%Fe以上时，在钢基体界面的α-Fe晶体上形成凸缘，它们是由面积大小不等的平台面和断层面构成。当镀层铁含量小于10%时，无此凸缘形成。

不同合金化度的合金化镀锌板镀层/钢基体界面强度和界面相结构的关系可概括为一个模型图（见图10.3-13）。

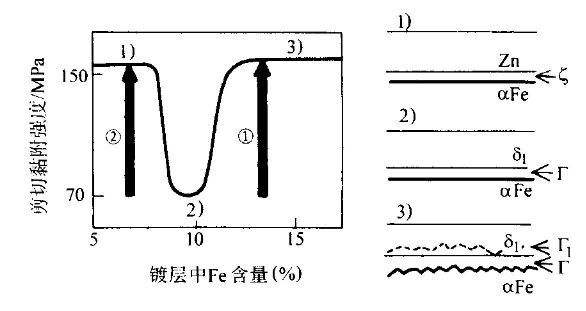


图10.3-13 界面强度和界面相结构的模型图

因此，可以认为，当合金化度较高（铁含量11%以上）时，其破裂是沿此凸缘在αFe/Γ相界面上发生的。由于这些凸缘的存在，使α-Fe/Γ相界面上裂纹的传播受到了抑制，其结果是使界面强度增大（图10.3-13中箭头①所指部位）。另外，当合金化度低（铁含量在7%以下）时，界面强度较高（图10.3-13箭头②所指）是由于镀层中存在富有延性的η相，由于η相发生塑性变形而对应力有所缓和，从而抑制了镀层中裂纹的扩展。然而，铁含量在9%附近（7%～10%）时，界面强度最低。这是因为富有延性的η相消失，并在αFe/镀层界面上尚未形成凸缘，界面呈平坦状态所致。

(4) 提高耐剥离性的途径

据文献报道，提高锌液中铝浓度可增大镀层/钢基体界面强度（图10.3-14）。

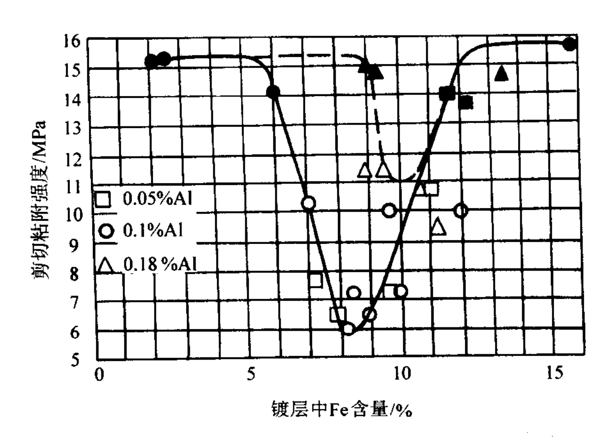


图10.3-14 锌液中铝浓度及镀层中铁含量对剪切强度的影响

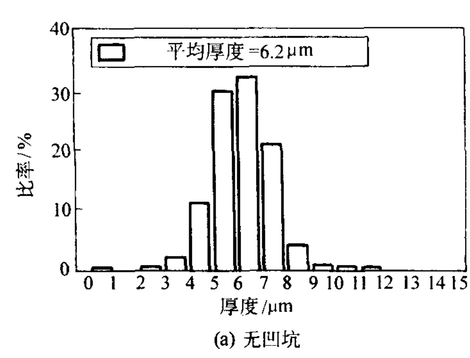
（符号：黑点代表黏合剂破坏；白点代表镀层/钢基体界面破坏）

足立等人对Ti-IF钢合金化镀锌板镀层/钢基体界面强度的研究认为，高铝含量的合金化镀层界面强度比低铝含量的高是因为在镀层/钢基体界面上钢基体一侧的αFe结晶颗粒产生了凹凸不平。这与前述的合金化度高时界面上产生凸缘的情况一样，形成了粗糙的界面。这种凹凸不平的界面可抑制镀层/钢基体界面上裂纹的传播，从而提高了界面强度。

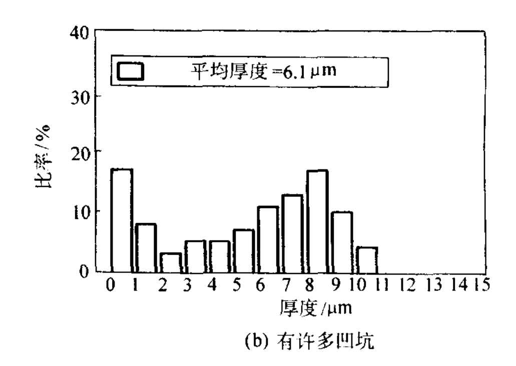
文献[35]对TiNb-IF钢合金化镀锌板镀层剥离性的研究也得了类似的结果。对合金化镀层的断面的扫描电镜观察发现，其合金化镀层厚度并不均匀，在镀层中存在许多凹坑。这些凹坑的密度和大小与合金化处理条件有关（图10.3-15）。看出，在凹坑处的镀层厚度小于1μm情况下，其凹坑面积对总面积的比率分别为0%和17%。在某些情况下，小于1μm的凹坑面积比率甚至可能超过17%。

研究表明，凹坑的形成与镀层中Fe-Zn-Al抑制层的存在有关。在铝含量很低的情况下，Fe-Zn反应进行得均匀，则很少产生凹坑，甚至不形成凹坑（图10.3-15a)。然而，大多数情况下加有一定量的铝，这使Fe-Zn反应的进行不均





(a) 无凹坑



(b) 有许多凹坑

图 10.3-15 TiNb-IF 钢合金化镀层局部厚度的不均匀性

匀，导致形成暴发式组织。在各暴发式组织之间有残余锌以游离状态存在。这些锌液在毛细现象和表面张力作用下，进入开放型的暴发式组织的晶体内部，并促进其进一步生长，从而在各暴发式组织之间形成凹坑（图 10.3-15b）。

在此同时，暴发式组织的生长靠消耗其底部钢基体的铁，因而使该处钢基体表面下陷。据测定，其下陷深度约为镀层总厚度的 10%。另外，还发现钢基体下陷的地方正是铁素体晶界所在部位。这一发现进一步证实暴发式组织通常是在 IF 钢沿铁素体晶界上形成。

因此，可以设想，暴发式组织底部钢基体沿铁素体晶界的下陷可能阻止或转移裂纹的传播，从而提高其界面剪切强度。

由以上研究可知，为提高界面强度，增大镀层的耐剥离性，提高锌液中铝含量可以奏效。或者通过提高钢带入锅温度来提高镀层中铝浓度。

(5) 镀层的擦伤

合金化镀锌板在冲压成形时第三种破坏形式是所谓擦伤。它是粘附于冲压模具表面剥落的镀层颗粒或碎片在冲压的压力下嵌入镀层而引起镀层的破裂现象。它会严重影响生产率。在冲压前均需消除模具表面上这些附着的颗粒。

引起合金化镀层擦伤的原因是其摩擦系数过大，它会使钢板在冲压成形时的接触滑动性受到阻碍，引起镀层脱落，甚至工件破裂。脱落下来的粉末或碎片在冲压发热状态下会粘附于模具表面。

镀层的摩擦系数与镀层表面铁含量有关。文献中对 Ti-IF钢合金化镀锌板摩擦系数与镀层铁含量的关系示于图 10.3-16。

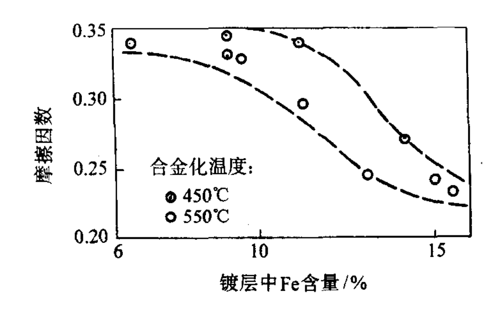


图 10.3-16 Ti-IF 钢合金化镀锌板摩擦因数与镀层中铁含量的关系

从图 10.3-16 看出，镀层铁含量在 6% ~ 11% 范围时，摩擦系数最大，铁含量大于 11% 后开始下降，并与合金化温度有关。在相同铁含量下，合金化温度高，则摩擦系数值下降。这可能与合金化镀层的相结构不同有关。

另外，在合金化镀锌板表面电镀一薄层 Fe-P 合金层时，则在冲压成形时摩擦系数显著下降而与镀层的铁含量无关（图 10.3-17）。

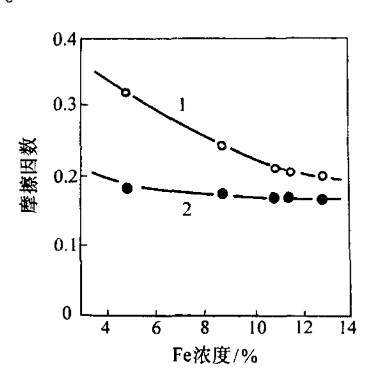


图 10.3-17 合金化镀锌板镀层铁含量与摩擦因数的关系

1—无电镀 Fe-P 层；2—有电镀 Fe-P 层

引起合金化镀锌板镀层摩擦系数过大的原因是合金化不足，镀层表面有 ζ 相残留。因此，通过合金化过程工艺参数的合理控制，完全可以避免。

3.3 IF 钢合金化镀锌板焊接性与镀层相结构和铁含量的关系

一部汽车约有 3 000 ~ 4 000 个焊点，因此点焊性是合金化镀锌板重要的使用性能之一。

点焊是利用两块金属板界面上的电阻生热获得高温使焊件熔合的。因此，其焊接性与焊件的电阻及表面接触电阻、焊件导热性、焊件对电极的污染状况、镀层厚度、镀层相结构及镀层后处理等因素有关。一般说，合金化镀锌板的电阻随镀层中铁含量的提高而增大。

IF 钢合金化镀锌板的焊接性范围被定义为获得焊核直径 $4\sqrt{t}$（t 为板厚，mm）时的最小电流与产生焊接飞溅的最小电流间的差值。一般说，不论过程的参数如何，焊接性范围是 0.6 kA。试验得出，Ti－IF 钢合金化镀锌板为获得一定直径的焊核，其焊接电流与镀层中铁含量和相结构的关系见图 10.3-18。

图 10.3-18 指出了镀层铁含量和相结构对焊接电流影响的一些重要特征。在低铁含量下，焊接电流随镀层中铁含量的提高而增大（图 10.3-18a）。当铁含量达到 2 g/m^2 时，又随铁含量的提高而缓慢下降。焊接电流与镀层相结构有明显的相互关系。当镀层中 δ_1 相含量较低时，焊接电流随 δ_1 相含量的提高而逐渐增大，当 δ_1 相含量大于 30% 时，焊接电流开始下降，而达 70% 时，出现两个分叉。Γ 相分叉表示高铁含量的 Γ 相对焊接有利，而 ζ 相分叉表示电流急剧增大，对焊接不利。后一种情况完全出于事实，即在合金化过程中，ζ 相含量的变化要经过其含量的最大值。在以后，其含



量逐渐减少到零。因此，焊接电流在每一ζ相含量时有两个数值，如图 10.3-18d。

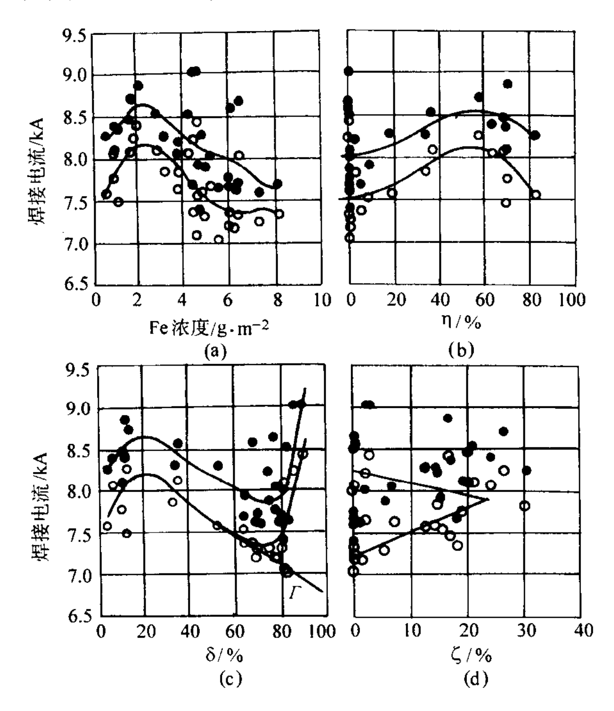


图 10.3-18　Ti－IF 钢合金化镀锌板焊接电流与镀层相结构及铁含量的关系

(a) 焊接电流与镀层中铁含量的关系　(b) ～ (d) 焊接电流与镀层相结构的关系

(符号：白圈代表最小电流；黑点代表最大电流)

3.4　IF 钢合金化镀锌板的最佳铁含量和相结构

根据前述的关于镀层铁含量和相结构对合金化镀锌板使用性能影响的研究，合金化镀锌板最佳相结构和铁含量可概括如下。

1) 加工成形性　镀层对应变的承受能力（镀层的强度和韧性）、镀层与钢基体界面的强度以及镀层与成形模具间的摩擦力三者是决定镀层加工变形性三个基本因素。

当镀层中 δ_1 相在合金化过程中的生长达到镀层表面而成为表面相时，摩擦力就会大大降低。同时，当 δ_1 相中富积铁（即形成了致密型 δ_1 相）时，则 δ_1 相中水平裂纹增多，而使其耐粉化性下降；如果镀层在钢基体的界面上形成 Γ_1 相，且界面较粗糙，则可提高镀层与钢基体界面的剪切强度，有利于提高耐剥离性。

2) 焊接性　在现代化的高度自动化汽车生产线上，高熔点、高表面电阻、高表面硬度以及镀层厚度的均匀性对生产的连续性和提高焊接效率是十分重要的。从焊接性角度考虑，镀层表面为单一的 δ_1 相是合适的。

此外，镀层表面为单一的 δ_1 相的合金化镀层还具有良好的涂装性，而且提高表面铁含量可改善镀层的磷化性。

这样，可以认为，合金化镀锌板的最佳相结构应该是：与钢基体连接的是 Γ 相与 Γ_1 相的薄层，在此相的上部为中等铁含量的栅状 δ_1 相，镀层表面的 ζ 相完全消失。这种镀层的最佳铁含量为 10%。

4　高强度合金化镀锌板

在汽车用材中，钢材约占汽车总重 70%，而且其中用量最大的是碳钢薄板。20 世纪 60 年代末开发的 IF 钢解决了冲压成形性问题。70 年代后期，由于节能、汽车安全性及车体轻量化的要求日益高涨，相继开发了高强度超深冲性钢板及其热镀锌技术。

4.1　高强度超深冲性钢板

为满足汽车业对高强度和超深冲性兼有的钢板的需求，迄今相继开发出：①IF 钢中添加 Mn、P 等元素的固溶强化型钢板；②烘烤硬化型钢板（BH 钢）；③复合组织强化型钢板（双相钢）；④高残留奥氏体强化型钢板（TRIP 钢）。各类强化型钢板的力学性能示于图 10.3-19。

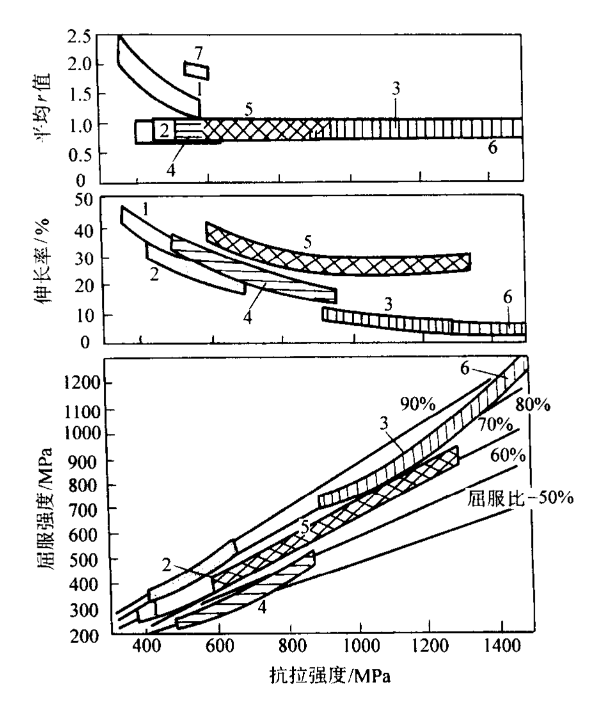


图 10.3-19　高强度冷轧薄钢板抗拉强度与其加工性的关系

1—固溶强化（IF）；2—沉淀强化；3—贝氏体－马氏体复合组织强化；4—双相钢复合组织强化；5—残留奥氏体强化；6—马氏体组织强化；7—沉淀强化（Cu 沉淀）

(1) 固溶强化型高强度钢板

固溶强化的实质是在钢中添加 C、Si、Mn 和 P 等元素，使铁素体硬化。在 IF 钢中添加 P、Mn、Si 时，因不存在固溶碳和氮，属于非时效性钢板。以 P 为主要强化元素时，σ_b 可达到 340～370 MPa。以 Mn、P 复合强化时，σ_b 可达到 390～440 MPa。表 10.3-8 列出以 Mn、P 强化的 TiNb－IF 钢的力学性能。

表 10.3-8　440 MPa 级固溶强化型高强度合金化镀锌板化学成分及力学性能

化学成分（质量分数）/%							力学性能				镀层质量/g·m⁻²
C	Mn	P	Ti	Nb	B	N	σ_s/MPa	σ_b/MPa	δ/%	r	
0.003 7	1.47	0.099	0.069	0.04	0.000 7	0.003 2	319	471	31.1	1.49	58.4～59.9

(2) 烘烤硬化型钢板（BH 钢）

利用超低碳钢中残余的微量碳（约 5×10^{-6}），在冲压成形时产生位错，在以后涂装烘烤时析出 Fe_3C 金属间化合物将位错固定，从而提高其屈服强度。图 10.3-20 列出烘烤硬化型钢板屈服强度提高的示意图。

BH 量随冲压成形时的变形量而变。由于烘烤硬化是利用固溶碳引起变形时效而强化的方法，必须在抑制常温时效



引起材质变坏的同时，还要确保必要的 BH 量。为抑制常温下屈服点延伸的恢复，BH 量的上限应限定在 60 MPa。

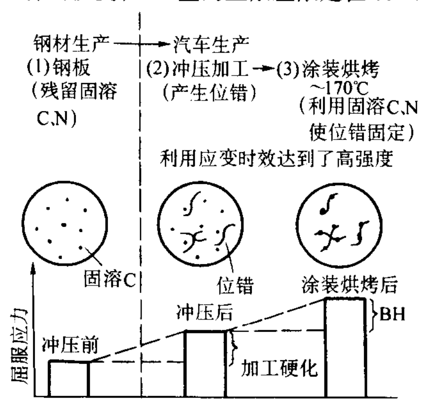


图 10.3-20 烘烤硬化型钢板（BH 钢）屈服强度变化示意图

（3）组织强化型钢板（双相钢）

双相钢为复合组织强化型钢板，它含有约 80%～90%铁素体和约 10%～20%马氏体。由于在铁素体和马氏体相界面上存在不移动的位错，在相同的抗拉强度下，这种钢的屈服强度低，屈服比也低。因此，在冲压成形后，弹性回复量也小，其形状的固定性好。然而这种钢的延伸凸缘性较差，r 值较低。

含有 0.8%～1.6%Mn 的超低碳钢经热处理并快速冷却，可获得 80%的马氏体组织。这种钢的抗拉强度可达 690～1 030 MPa。

（4）高残留奥氏体强化型钢板

它是利用 TRIP 效应（相变诱发塑性）而开发的钢板。在贝氏体或铁素体＋贝氏体的基础上可获得通过变形向马氏体转变的亚稳态残留奥氏体达 30%的钢板。由于在贝氏体相变过程中，碳在奥氏体中浓聚而使奥氏体稳定。这种钢的 n 值高，凸起性好，且深冲性也很好。一般认为钢板的深冲性受 r 值支配。由于 TRIP 钢的组织是无序的，r 值较低，但其深冲性好，其原因是奥氏体在加工时，向马氏体相变的方式随变形的形式而变（图 10.3-21）。在收缩凸缘变形部位，残留奥氏体难于向马氏体转变，保持低的变形阻力。与此相反，在拉伸变形部位，由于发生马氏体相变而硬化，使耐破断力提高。

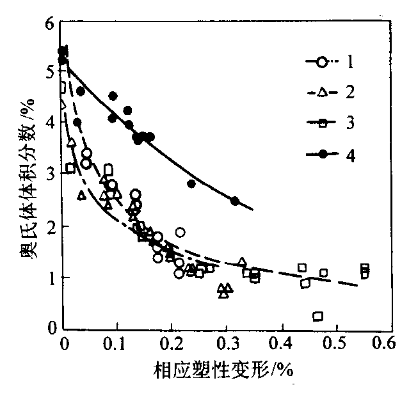


图 10.3-21 变形的形式与 TRIP 钢中残余奥氏体量的关系
1—单轴拉伸；2—平面变形；3—等二轴拉伸；4—收缩凸缘

4.2 高强度超深冲性合金化镀锌板的进展

（1）固溶强化型高强度合金化镀锌板

比利时冶金研究中心（CRM）和国际铅锌协会组织（ILZRO）于 1999 年共同开发一种高锰的 TiNb-IF 钢合金化镀锌板，其 σ_s 为 200～400 MPa，σ_b 达 500 MPa，伸长率＞20%，r 值＞2，n 值＞0.2。钢板的化学成分见表 10.3-9。

表 10.3-9 固溶强化型钢板化学成分（质量分数） %

C	Si	Mn	P	S	Al	Ti	Nb	N	B
0.003	0.01	1.4	0.04	0.009	0.04	0.03	0.022	0.002	0.002

此钢经改良型森吉米尔热镀锌后发现在高露点和高退火温度下均有一些屈服点伸长。这说明，此镀锌板具有抗二次加工脆化性和烘烤硬化性。其屈服点伸长可通过光整轧制而消除。这样处理后，不仅可提高屈服强度和抗拉强度，而且可降低不均匀伸长率和应变硬化性，并保持其 r 值不变。

上述处理对其合金化镀锌层的附着性无不良影响（粉化杯试验的镀层损失在 0.000 2～0.000 6 g/杯之间）。这种钢的合金化镀锌板已达到高强度超深冲性的要求（$\sigma_s \geq 250$ MPa，$\sigma_b \geq 400$ MPa，伸长率≥30%，$r \geq 2$）。

（2）烘烤硬化型高强度合金化镀锌板

文献［40］报道了在 TiNb－IF 钢中添加多量 Mn 的高锰 IF 钢的热镀锌和合金化行为。钢的化学成分示于表 10.3-10。

表 10.3-10 BH 钢的化学成分（质量分数） %

C	Mn	P	Ti	Nb
0.002 4	1.03	0.09	0.014	0.011

此钢轧制的冷轧钢带在模拟热镀锌线上镀锌并合金化处理。具体工艺条件为：退火温度：750～870℃，保护气体：20%H_2－N_2，锌液成分：Zn－0.13%Al，温度：460℃，镀层重量：60 g/m^2，合金化处理温度：500～540℃，时间：5～30 s，涂装后烘烤温度：170℃，时间：20 min。

此钢带经上述处理后，BH 值达到 30 MPa，r 值在 2.3 以上。试验得知，为达到要求的 BH 量，退火温度必须高于 850℃，合金化处理温度和时间的影响不大。

这种钢的烘烤强化机制的图解示于图 10.3-22。

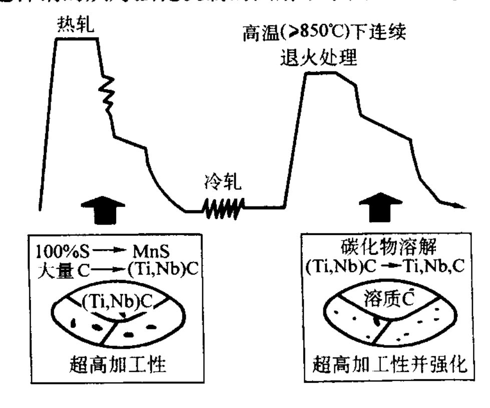


图 10.3-22 BH 钢的烘烤强化机制图解

经热轧后，钢中的 S 全部转化为 MnS，大部分 C 以（Ti，Nb）C 的混合物析出。冷轧后，一些（Ti，Nb）C 以 Ti 和 Nb 的形式溶解。在热镀锌线上退火时，退火温度提高到 850℃，则发生 C 的溶解。此溶质 C 在烘烤时与位错相互作用，而引起烘烤硬化。同时，在退火时的再结晶增加了{111}组织，使 r 值提高。

目前，390 MPa 级的 BH 钢合金化镀锌板已用作汽车面板，显示出良好的烘烤硬化性，加工成形性和抗凹陷性。

（3）组织强化型高强度合金化镀锌板

在所有高强度低合金钢中，组织强化型高强度钢既具有

高的强度，也具有高的塑性。其中，最具代表性的是双相钢和相变诱发塑性钢（TRIP）（图 10.3-23）。

从图 10.3-23 看出，双相钢和 TRIP 钢的强度和塑性均优于固溶强化型和沉淀强化型钢。

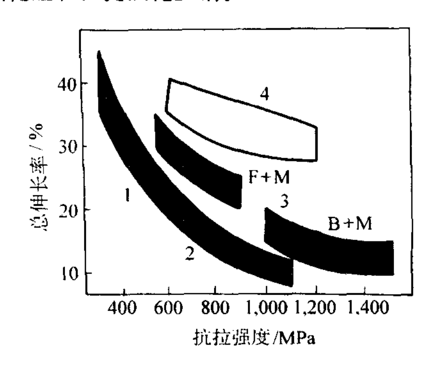


图 10.3-23　各种高强度低合金钢力学性能比较

1—固溶强化；2—沉淀强化；3—双相钢；4—TRIP 钢

1）双相钢合金化镀锌板　双相钢的典型显微结构特征是在软的铁素体中分散着硬的马氏体颗粒。其中可能还有少量贝氏体和残留奥氏体。因而表现出良好的强度、塑性和成形性等综合性能。

实践证明，为获得好的连续屈服性，马氏体的最小含量应大于 5%、只有当第二相（马氏体和奥氏体）的含量在 10%～15%，才能得到最大的伸长率和高的 n 值。

为提高马氏体含量，有两种途径可循，即①添加较多的合金化元素；②提高退火后的冷却速率。添加的元素有 C、Mn、Ni、Cr 和 Mo。也有用提高冷却速率代替添加元素。两者之间存在如下关系：

$$\lg CR\ (℃/s) = 4.94 - 1.7\%Mn - 1.34\%Si - 5.86\%C$$

$$\lg CR\ (℃/s) = 3.95 - 1.73\%Mn\ 当量$$

其中，Mn 当量 = Mn + 0.26%Si + 3.5%P + 1.3%Cr + 2.67%Mo

由上述关系式看出，C 对冷却速率的影响最大，而 Mn、Si、P、Cr 和 Mo 对冷却速率 CR 影响较小。

然而，添加多量合金化元素不仅对冶炼上造成困难而且也不经济。因此，只有采取提高冷却速率的方法。为此，开发出所谓锌淬法，即用锌锅中的锌液对退火后的钢带淬火，则可获得较高的冷却速率。

热镀锌时，钢带在还原退火炉中被加热到 850℃临界退火温度后，以约 10℃/s 的速率冷却到 A_1 点，这样可使奥氏体量降到很低，并可提高其碳含量。这样的热处理也可使 Mn 从铁素体中转移到奥氏体中，从而促进马氏体的形成。然后，钢带从 A_1 点（约 700℃）直接侵入 450℃的 Zn－0.2% Al 的锌液中进行锌淬。出锅后，钢带经空冷时效，以降低铁素体中碳含量。图 10.3-24 列出这种热镀锌过程示意图。

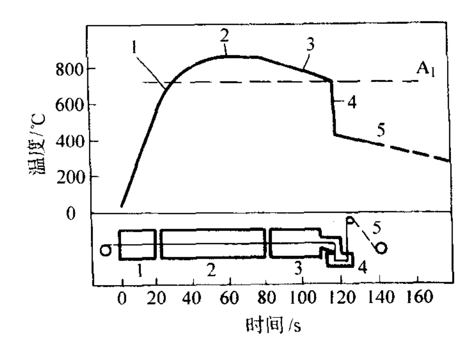


图 10.3-24　双相钢热镀锌过程温度－时间示意图

1—快速加热；2—保温；3—缓冷；4—急冷；5—时效

按上述工艺在商业性连续热镀锌线上对化学成分不同的双相钢进行热镀锌，得出了强度和塑均很高的镀锌钢带。表 10.3-11 列出两种双相钢的化学成分及按上述工艺镀锌的钢带的力学性能。

表 10.3-11　锌淬法热镀锌双相钢化学成分及镀锌钢带力学性能

化学成分（质量分数）/%					力学性能			
C	Mn	Si	P	Nb	σ_s/MPa	σ_b/MPa	伸长率/%	n
0.09	1.55	0.38	0.013		320	650	32.5	0.25
0.14	1.11	0.39		0.028	390	629	26	0.23

然而，锌淬法钢带入锌锅前的温度过高，与锌液反应剧烈，容易形成厚的合金层且工艺上不易掌握。因此急待开发其他更有效方法。

日本川崎钢公司开发一种添加 Mo 的双相钢，可在常规的连续热镀锌线上镀锌和合金化处理。所得合金化镀锌板的抗拉强度达 590 MPa，伸长率达 30%。这种加 Mo 的双相钢不需要退火后快速冷却，可在现有的热镀锌工艺条件下镀锌和合金化处理，就可获得典型的由铁素体和马氏体构成的双相组织。图 10.3-25 列出 Mo 添加量对其力学性能的影响。

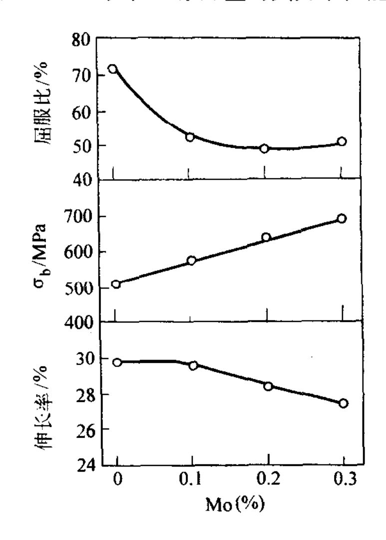


图 10.3-25　0.08%C－2%Mn 钢中添加 Mo 量对力学性能的影响

看出，随 Mo 添加量的增加，钢的屈服比下降。为了满足低的屈服比和高的伸长率要求，Mo 的最低加入量为 0.15%。这种钢的化学成分示于表 10.3-12。

表 10.3-12　加 Mo 双相钢的化学成分（质量分数）

%

C	Mn	P	S	Al	Mo
0.080	2.00	0.010	0.005	0.042	0.15

新开发的加 Mo 的双相钢在退火时，Mo 未发生表面偏析现象，不发生选择性氧化，锌液对钢带表面的浸润性不受影响，所得镀锌层无露铁点存在。

另外，镀锌后进行合金化处理时，此钢的合金化速率与一般软钢相同，10 s 内即可完成。这表明，加 0.15% Mo 的钢不会妨碍合金化反应。由于合金化速率快，就可降低合金化温度，从而使合金化镀层中 Γ 相的生成量减少而有利于镀层的耐粉化性。

此外，由于此钢采用低的碳含量，有适量的 Ti 和 Nb 的碳化物和氮化物析出，使其具有满意的点焊性。

2）TRIP 高强度钢合金化镀锌板　一般的 CMnSi TRIP 钢

因硅含量较高（约 1.5%），在退火过程中，硅易在钢带表面偏析，并形成很稳定的 Mn_2SiO_4 氧化膜。这种氧化膜在钢带浸镀锌时，会抑制钢与锌液中铝的反应，不能形成 Fe_2Al_5 抑制层，使镀锌层的质量变坏。

然而，Si 在 TRIP 钢中是不可缺乏的元素，因为它在等温贝氏体相变时，可有效地抑制渗碳体的形成。因此，Si 有助于残留奥氏体的稳定化。实验证明，Al 也能起到与 Si 相同的作用，从而可取代 Si。为此研究了 CMnAl TRIP 钢和 CMnSi TRIP 钢的热镀锌性、力学性能和相变。两种钢的化学成分示于表 10.3-13。

表 10.3-13　两种 TRIP 钢的化学成分（质量分数）

%

代　　号	C	Si	Mn	P	S	Al
CMnSi TRIP	0.081	1.32	1.32	0.01	0.006	0.04
CMnAl TRIP	0.183	0.02	1.56	0.02	0.004	1.73

众所周知，TRIP 钢的显微结构是由铁素体、贝氏体和残留奥氏体构成。这种多相的组织按图 10.3-26 所示的热处理过程（临界退火和等温贝氏体相变）取得。

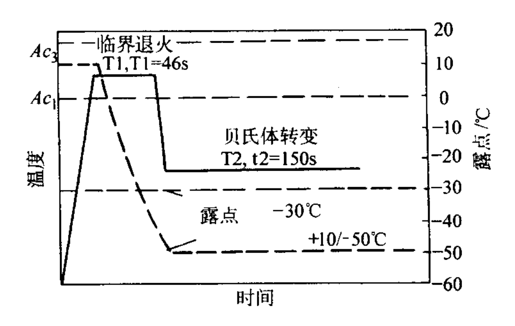


图 10.3-26　用于制取 CMnAl TRIP 和 CMnSi TRIP 钢的热处理过程

为使 CMnAl TRIP 钢与现行连续热镀锌生产线的工艺过程统一起来，在试验室模拟装置上热镀锌并评价其镀锌性以及研究其相变动力学。锌液成分为 Zn－0.2%Al，炉内保护气体为露点在－30℃和＋10℃/－50℃的 $N_2-5\%H_2$。

试验表明，为了在临界退火的终点得到 50% 铁素体和 50% 奥氏体的显微结构，最佳的退火温度应为 830℃。在 450℃下进行等温贝氏体相变后，CMnAl TRIP 钢中残留奥氏体的最大含量达 9%（体积）。残留奥氏体中碳含量约为 1.7%。这些数据均与 CMnSi TRIP 钢处于相同范围内。在 450℃下等温贝氏体相变的 CMnAl TRIP 钢达到了最优的力学性能。因此可确认此温度为合适的等温贝氏体转变温度。较高的等温贝氏体相变温度有利于热镀锌，因为浸入锌锅之前，钢带温度必须高于锌的熔点（420℃）。

两种钢的热镀锌试验结果表明，CMnSi TRIP 钢表面在露点为－30℃的气氛中退火后不易被锌液浸润，而用较高露点＋10℃的退火气氛虽然有所改善，但仍存在许多露铁点。然而 CMnAl TRIP 钢在低露点－30℃的气氛中退火，钢带表面形成的少量氧化物不会影响锌液对钢表面的浸润性，所得镀锌层具有良好的外观质量。根据上述试验结果，将 CMnAl TRIP 钢和 CMnSi TRIP 钢的热镀锌性及其力学性能归纳于表 10.3-14 中。应当指出，目前这种 CMnAl TRIP 钢的热镀锌和合金化处理仍在研发过程中。

表 10.3-14　含 Si 的 TRIP 钢与无 Si 的 TRIP 钢热镀锌性比较

项　目	无 Si 的 CMnAl TRIP 钢	一般的 CMnSi TRIP 钢
力学性能	屈服强度×伸长率＝20 000～23 000 具有高而均匀的伸长率	屈服强度×伸长率＝20 000～24 000
退火时钢表面的氧化物	$FeAl_2O_4$（露点：－30℃） MnO（露点：＋10℃/－50℃）	Mn_2SiO_4（露点：－30℃及＋10℃/－50℃）
镀锌性	良好（露点：－30℃）	较差（露点：＋10℃/－50℃）
抑制层	均匀	有缺陷
工艺性	适于热镀锌（最佳的等温贝氏体相变温度较高）	不适于热镀锌（最佳的等温贝氏体相变温度太低）

编写：刘邦津（钢铁研究总院）

第4章 热 镀 铝

钢材的热镀铝层分为热镀纯铝和热镀铝硅两种镀层。由于阿姆柯公司首先开发出铝硅镀层，称为Ⅰ型镀铝层，后开发的纯铝镀层称为Ⅱ型镀铝层。前者多用于钢板、钢丝等需加工变形的产品，后者多用于钢管和钢结构件上。

1 热镀铝层的形成

1.1 铁铝和铁铝硅相图及镀层相结构

目前较公认的Fe-Al二元系相图示于图10.4-1。在670～730℃的镀铝温度范围内，在Fe-Al和Al-Fe二固溶体之间存在三种金属间化合物，即$FeAl_2$（ζ相）、Fe_2Al_5（η相）和$FeAl_3$（θ相）。三种金属间化合物的晶格特征及熔点示于表10.4-1。其中，$FeAl_2$相为亚稳态相。因此，它一旦形成又将按下式分解：

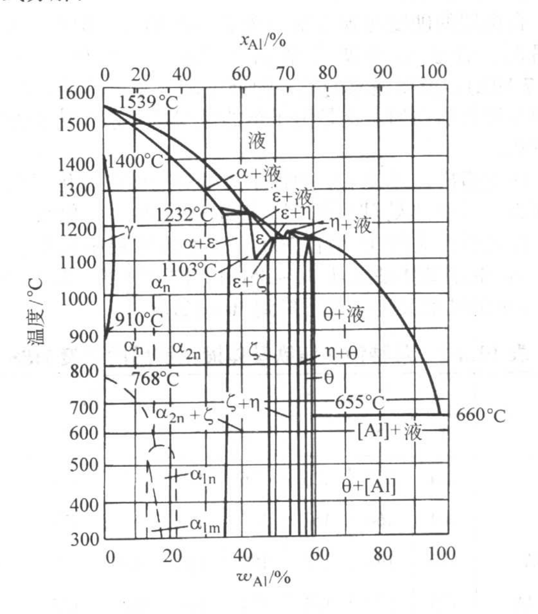


图10.4-1 Fe-Al二元系相图

表10.4-1 三种Fe-Al合金相的特征

合金相	铝的质量分数/%	熔点/℃	晶格特征
$FeAl_2$（ζ）	49.0	1 158	菱形或单斜晶系
Fe_2Al_5（η）	52.7～55.4	1 173	菱形晶系
$FeAl_3$（θ）	58.0～59.4	1 160	单斜晶系

$$3FeAl_2 \longrightarrow Fe(Al) + Fe_2Al_5$$

并形成Fe_2Al_5相。

铝在αFe固溶体中的最大溶解度发生在温度1 232℃。这时铝的质量分数为34.5%，并随温度的下降，其溶解度降低。在常温下，固溶体中铝含量为30%。由于包晶反应，在1 232℃时，形成ε相，它只能存在到1 103℃。铝浓度在49%～53%时，由于多相混合物α相与ζ相的存在，共晶反应进行到43%Al时便停止。这时α相过渡为含有33%Al的FeAl相。

在1 165℃，铝浓度约50%时，发生另一共晶反应，此共晶体由ε和η相构成。在1 158℃，铝浓度约40%时，形成$FeAl_2$相（ζ相）。在1 160℃，铝浓度59.2%时，由于包晶反应而形成$FeAl_3$相（θ相）。

另外，在665℃时的共晶组成相当于98.3%Al。在此温度下，铁在铝中的极限浓度为0.03%。

钢材热镀纯铝的温度通常在710～730℃。从相图上看出，在此温度下可存在$FeAl_2$、Fe_2Al_5和$FeAl_3$三种金属间化合物相。

关于钢材热镀铝硅合金镀层结构目前尚未确定，主要原因是缺乏Fe-Al-Si三元系等温状态图的确切资料。根据Stephen Denner的资料介绍，竹田（Takeda）等人提供的三元系等温截面状态图是可信的（图10.4-2）。

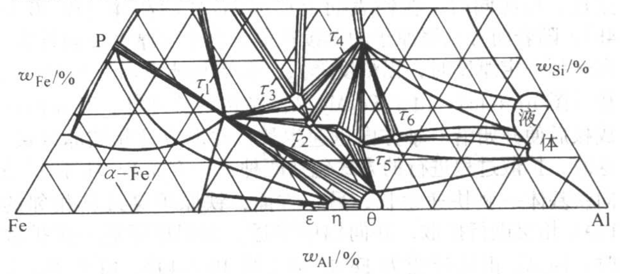
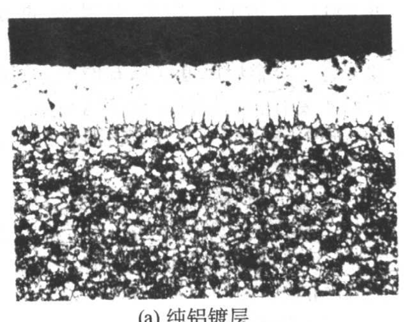


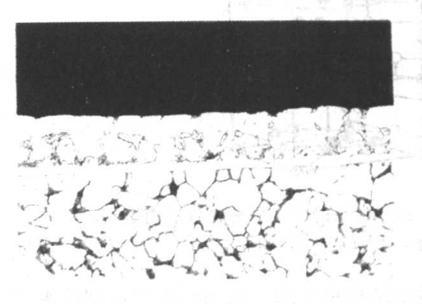
图10.4-2 Fe-Al-Si三元系等温面（693℃）相图

由图中看出，低碳钢浸镀Al－10%Si镀液时，在其合金层中，可能有四个相组成，即$τ_5$、θ、η和ε相。$τ_5$相的化学式为Fe_2SiAl_7。在一般镀铝温度下，仅有$τ_5$和η＋θ混合相，而ε相只在较高温度下出现。

钢表面的热镀纯铝层合金层厚且脆，不能用于钢板、钢丝等需加工变形的产品。含硅的镀铝层的合金层薄且软，有利于其镀层产品的加工。两种镀铝层断面的金相照片示于图10.4-3。可以看出，纯铝镀层的合金层很厚，一般在30 μm以上，呈锯齿状。然而铝硅镀层的合金层很薄且平坦。在通常的镀铝工艺条件下，其厚度约为5 μm。硅含量一般为6%～10%。



(a) 纯铝镀层



(b) Al－10%Si镀层

图10.4-3 低碳钢热镀纯铝及铝硅合金镀层断面金相照片



1.2 铁与熔融铝的反应及镀铝层的形成

根据 Fe-Al 反应扩散的试验资料分析，Heumann 等对热镀纯铝时合金层形成的动力学机制，给出了详细的描述。对 Fe-Al 合金层形成提出了如图 10.4-4 所示的模型。

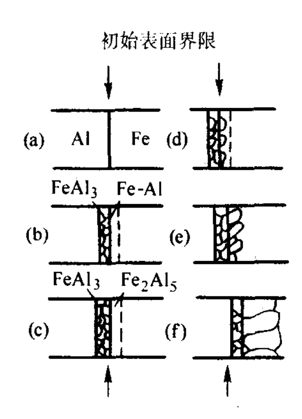


图 10.4-4 铁与熔融铝反应扩散模型

当固体铁与铝液接触时，在铁表面发生铁、铝原子的相互扩散，并在两种金属中形成扩散层。当铝层中铁浓度逐渐增大时，则形成铁浓度最低的 Fe-Al 金属间化合物 $FeAl_3$。这与 Fe-Al 相图符合。这样，在浸镀初期，在铁表面发生短时间的温度下降，这会导致已形成的 $FeAl_3$ 相不再向熔融铝中生长。与此同时，在铁表面上形成 Fe-Al 固溶体 [图 10.4-4b]。随着两种金属原子的继续扩散，合金层厚度逐渐长大。在达到一定厚度时，铝浓度降低，在钢基体表面形成 Fe_2Al_5 相 [图 10.4-4c]。由于 Fe_2Al_5 晶体结构的特殊性，其晶体在成核后便开始沿 C 轴方向迅速生长，并形成柱状结晶区域。这时，扩散过程进行的方式包括两种：一方面 Fe_2Al_5 柱状晶向铁基体一侧快速生长，另一方面，铁原子穿过其相邻的 $FeAl_3$ 相层进行扩散，并向铝中渗透。当铝原子进一步扩散时，Fe_2Al_5 相又转变为 $FeAl_3$ 相 [图 10.4-4d]。由于 Fe_2Al_5 相的生长及铁向铝中扩散速率加快，使铝在铁中的固溶区消失 [图 10.4-4e]。最后形成的合金层中几乎无其他 Fe-Al 合金相存在，而只有 Fe_2Al_5 相的柱状晶 [图 10.4-4f]。

Fe_2Al_5 合金相具有斜方型晶体结构。它的单位晶格有两个垂直向上的相叠的 C 轴，沿 C 轴的晶格结点仅由铝原子占据，其他铝原子和铁原子全部处于单位晶格的内部和晶格的侧边上（图 10.4-5）。

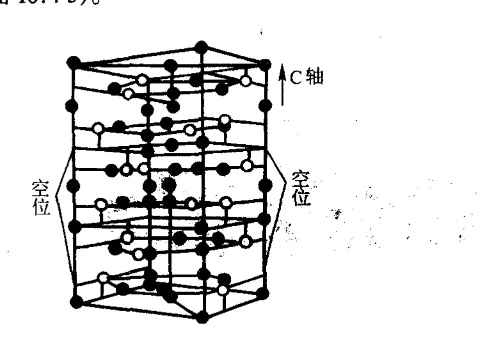


图 10.4-5 Fe_2Al_5 相的三个晶格叠落的模型
●—铝原子；○—铁原子

在上述晶格的链状结构单位中，铁与铝原子占据的密度仅达到整体的 70%。在相互独立的链状结构单位中，有如此高的"空隙"浓度，就会使铝原子沿特定的最佳结晶学方向具有较大的选择流动性。其结晶格的底面与 η 相柱状晶的基面相符合，C 轴与其柱状单晶体的纵轴一致。应该说，η 相的这种结晶学特征是 Fe_2Al_5 晶体快速生长，成为合金层主体的基本原因。

2 钢基体及铝液化学成分和热镀铝工艺参数对镀层特性的影响

2.1 钢基体化学成分的影响

钢基体的化学成分和显微结构对其合金层形成速率、结构和性质有重要影响。Рябов 等对此进行了大量研究。

（1）碳的影响

对碳含量不同的钢在 750℃ 和 850℃ 下镀铝时，所得合金层厚度随碳含量的变化不大。当钢中碳含量从 0.2% 提高到 0.56% 时，其合金层厚度分别从 110 μm 增大到 125 μm 和从 90 μm 增大到 110 μm。

由于铝能使碳在铁中的溶解度下降，所以在形成合金层时，碳从 Fe－C 固溶体中析出。因而在铝扩散方向的前端有富碳区出现。碳原子也能与铝原子结合，形成 Al_4C_3、AlC_3 和 Fe_3AlC_x 等碳化物。

合金层的硬度与碳含量的关系不甚明显。但在 850℃ 下镀铝时，合金层的硬度稍高于 750℃ 时的硬度（约高 980.7 MPa）。值得注意的是，随钢中碳含量的提高，合金层结构变得更加均匀。这是由于钢的组织从铁素体转变为珠光体所致。

还应指出，经镀铝后的钢基体本身的硬度变化不大（表 10.4-2）。但经热处理后的钢，镀铝后的硬度变化较大，例如，淬火和回火的 45 钢在 700～720℃ 的纯铝中镀铝后，镀铝 3 min 的钢基体硬度从 31～35HRC 下降到 20～22HRC；镀铝 9 min 的硬度又进一步下降到 10～12HRC。

表 10.4-2 几种钢和铸铁基体镀铝前后的硬度 HBS

钢 号	镀 铝 前				镀 铝 后			
	1	2	3	平均	1	2	3	平均
20	124	127	126	126	125	128	126	126
50	164	164	167	165	169	171	173	171
Y8A	190	190	188	189	180	184	179	180
Y12A	175	172	174	174	196	199	197	197
灰铸铁	222	237	229	229	191	193	189	191

（2）镍和铬的影响

镍属于可与铁形成连续固溶体的少数元素之一。在铁中加镍可扩大 γ 相区的范围。

镍对钢材热镀铝时形成的合金层厚度影响较大。当钢中镍含量从 1.92% 提高到 12% 时，其合金层厚度不论在 750℃ 或 850℃ 下镀铝，均发生很大的变化，从 70～100 μm（1.92%Ni）降低到 10～14 μm（8.5%Ni）。当镍含量提高到 12% 时，合金层厚度又稍有增大。同时，合金层的锯齿状组织已不复存在，层的厚度变得更为均匀。

铬是属于能缩小 γ 相区范围的合金化元素，对合金层厚度的影响比镍小。

此外，随着钢中镍含量的提高，合金层的硬度也下降；同样，随着铬含量的提高（从 2.2%、7.2%、12.4% 到 20%），其合金层的硬度也下降（从 6 500 MPa 降到 3 500 MPa）。

（3）锰的影响

锰也属于能扩大 γ 相区范围的元素。固态下的 Fe－Mn 体系不形成连续固溶体。锰在 α 铁和 γ 铁中的扩散远比碳的



扩散难于进行。随着钢基体中锰含量的提高，其合金层厚度和硬度均降低。

(4) 硅、钛和钒的影响

在 Fe-Si 二元系相图上看出，硅是属于能缩小 γ 相区范围的元素。含硅钢热镀铝时，钢中的硅能阻碍 Fe-Al 合金层的生长，从而可降低合金层厚度。此外，随钢中硅含量的提高，Fe-Al 合金层的硬度逐渐变小，但当硅含量达2%～3%后，合金层的硬度基本上保持恒定，而且与镀铝温度关系不大（图 10.4-6）。

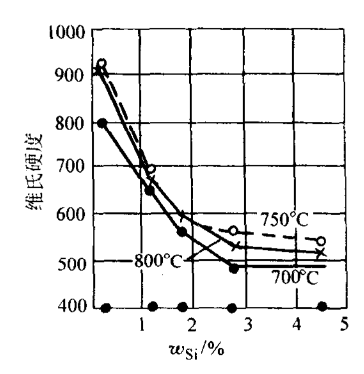


图 10.4-6 钢中硅含量与镀铝合金层硬度的关系

从 Fe-Ti 二元系相图看出，仅在900℃以上高温时，才有相变发生。钢中的钛可显著缩小 γ 相区范围。

钒和钼均能显著缩小 γ 相区范围。当钒和钼含量不高的 Fe-V 和 Fe-Mo 合金在 700℃和 730℃下镀铝时，在此两合金中均无相变发生，合金层厚度均有增大趋势。图 10.4-7 列出几种合金钢在 750℃下热镀铝，所得合金层厚度与浸镀时间的关系。

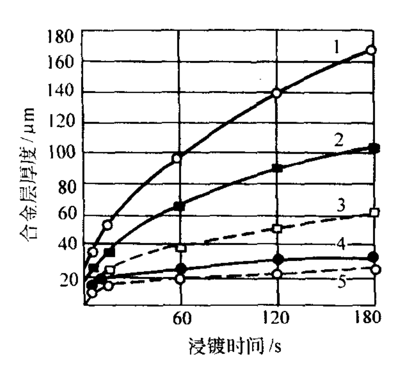


图 10.4-7 铬钢、锰钢及纯铁 750℃下热镀铝合金层厚度与浸镀时间的关系

1—纯铁；2—低锰钢；3—高锰钢；4—13 铬钢；5—18 铬钢

综上所述，可以认为，在铁与合金化元素的二元系相图中，一般说，凡可缩小 γ 相区范围的元素，均可增大合金层厚度；凡可扩大 γ 相区范围的合金化元素，均能降低合金层的厚度。这种规律显然是由以下原因造成：在具有体心立方晶格的 α 相中，各种合金化元素的扩散速度比在具有更致密的原子堆垛的面心立方晶格的 γ 相中大。

2.2 铝液化学成分的影响

(1) 硅的影响

硅常被用作热镀铝的添加元素。它可提高镀铝合金层的塑性和耐热性。当铝液中添加 6%Si 时，合金层的厚度急剧下降。进一步提高硅含量时，这种作用逐渐变小。研究表明，铝中添加少量（1%～1.4%）时，便可使合金层厚度从镀纯铝的 32～65 μm 下降到 5～27 μm。这个范围与镀铝温度和时间有关。

硅在铝液中能强烈地阻碍铝向钢基体中扩散。因而在 670℃下，浸镀时间长达 8 min，仍不能形成合金层。在含硅 6%的铝液中镀铝时，合金层厚度几乎不随镀铝时间的延长而增大。硅不仅使铝的扩散受到阻碍，而且也使铁在铝液中的溶解发生困难。

热力学计算表明，铁硅固溶体的生成热为83.736 kJ/mol，铁铝固溶体的生成热为 62.802 kJ/mol。因此，在镀铝时，有可能首先形成铁硅固溶体。同时，铝在铁硅固溶体中的扩散系数变小。因而在含硅的铝液中镀铝时，合金层的生长速度显著降低（从 0.15～0.48 mm/h 降到 0～0.15 mm/h）。此外，硅可提高铝液的流动性，降低铝的熔点。从而可降低镀铝温度，有利于镀铝过程。

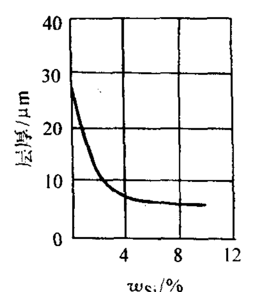
硅对镀铝合金层结构有较大影响。纯铝的合金层为很厚的锯齿状组织。而含硅的合金层是平坦的带状薄层。X 射线衍射研究表明，前者由 Fe_2Al_5 单一相构成，后者为多相结构，由 Fe_2Al_5、$FeAl_3$ 和 Fe_2Al_7Si 等化合物构成。经测定，两种结构的合金层的抗拉强度基本上相同，约为 19.61～34.31 MPa。但铝硅合金层的显微硬度随硅含量的提高稍有下降。这可能与形成了 Fe-Al-Si 三元化合物有关。

(2) 铜的影响

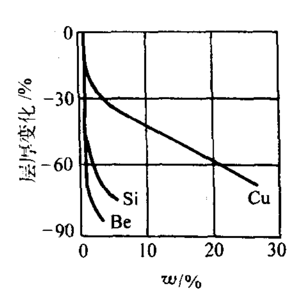
铝液中添加少量铜（2%～5%），可使合金层厚度从纯铝的 32～45 μm 下降到 22～27 μm。铜的添加量进一步提高时，合金层厚度下降的幅度减小。

(3) 铍的影响

铍可显著降低合金层厚度和显微硬度。一般说，铝液中加 1%Be，便可使合金层厚度降低 80%～90%。图 10.4-8 列出 Si、Be 和 Cu 对降低合金层厚度的程度。



(a) Si 对合金层厚度的影响



(b) Be、Si、Cu 对合金层减薄率的影响

图 10.4-8 Si、Be 和 Cu 对降低合金层厚度的影响

另外，铍对合金层的力学性能也有较大影响（图 10.4-9）。在 720～730℃下，铍含量 < 0.5%时，可使强度提高到 39.23～50.04 MPa。再进一步提高时，强度下降。

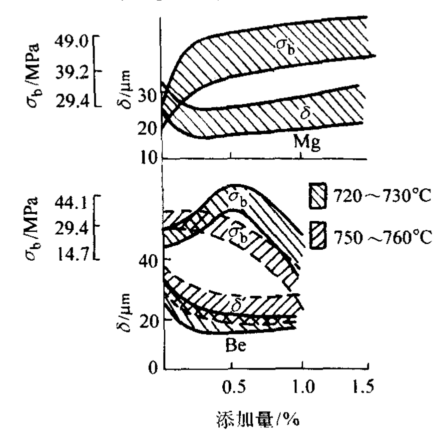


图 10.4-9 Be 和 Mg 对合金层厚度和强度的影响

(4) 锌的影响

锌是铝液中常用的添加元素。它可降低镀铝温度和缩短浸镀时间，增加镀铝层的光泽性。Gittings 等曾对锌含量在0%～12%范围内的合金层厚度变化进行了研究。发现锌含量对其厚度无明显影响。图 10.4-10 示出铝液中锌含量对合金层硬度、强度及厚度的影响。看出，锌含量对合金层的抗拉强度的影响具有特征性，即当锌含量在28%～30%时，其σ_b 达到最大值 100～150 MPa，锌含量继续增大，则其强度缓慢下降，直到纯锌的 50～80 MPa。这与其含量在 28%～30%时，Fe-Al-Zn 合金层的特殊结构有关。合金层的显微硬度随锌含量的增加，而缓慢降低，直到纯锌的 8 500～9 000 MPa。合金层厚度稍有变化，不甚明显。

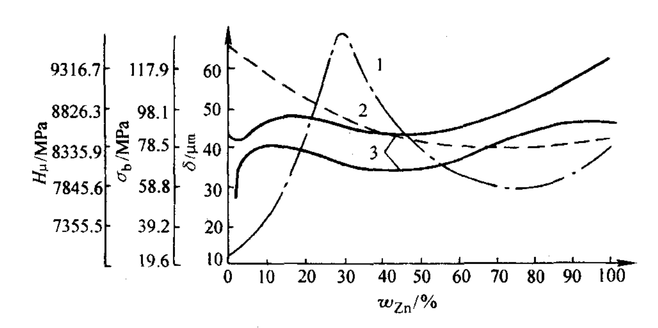


图 10.4-10 铝液中锌含量对合金层特性的影响

1—合金层强度；2—显微硬度；3—厚度

(5) 铁的影响

钢材热镀铝时，钢表面及铁锅壁表面的铁不可避免地要溶解于铝液中，并形成 Fe-Al 合金渣子沉积于锅的底部。一般的镀铝温度下，铝液中铁含量均处于饱和的溶解度含量。

铁对合金层的结构、强度及硬度无大的影响。但铁含量过高，会提高液相线的温度，因而提高了镀铝温度，这是不利的。而且，铝液的黏度增大，使合金层外部的纯铝层增厚(表 10.4-3)。

表 10.4-3 不同温度下铝液中铁含量与铝液的黏度

温度/℃	铝液黏度/mPa·s			温度/℃	铝液黏度/mPa·s		
	0.19%	0.61%	1.1%		0.19%	0.61%	1.1%
656～658	1.18	1.22	1.28	800	1.01	1.04	1.10
700	1.13	1.17	1.22	900	0.91	0.94	1.00

钢材热镀铝时，铝液中铁含量不能过高，在 710～730℃的铝液中铁含量不应超过 2.5%～3%。否则，会影响镀层的外观质量和耐蚀性。

(6) 锰和镍的影响

研究表明，铝液中锰含量小于1%时，对合金层厚度无影响，然而其含量超过3%时，合金层厚度明显增大(图 10.4-11)。合金层的硬度与锰含量无明显关系，其值约为 8 000～8 900 MPa。合金层的强度随锰含量的增加，无论在 720～730℃或在 770～780℃下镀铝均有下降的趋势。

另外，镍含量对合金层厚度的影响具有特征性。当镍含量<0.5%时，合金层厚度急剧增大，从 20～30 μm 增大到 35～50 μm。然而进一步增加镍含量时，其厚度基本上不变。此外镍对合金层的强度的影响也颇具特征性。镍含量在 0.5%以下，强度呈下降趋势，达到 10～15 MPa，镍含量增加到 2%时，强度猛增到 30～55 MPa。

(7) 镁的影响

在 720～730℃下镀铝时，含有 0.5%Mg 的铝液可使合金层厚度从纯铝的 25～32 μm 下降到 15～25 μm。延长镀铝时间，合金层厚度会增大。另外，镁可提高合金层的强度(图 10.4-9)，而对其显微硬度无明显影响，其值为 8 000～9 000 MPa。

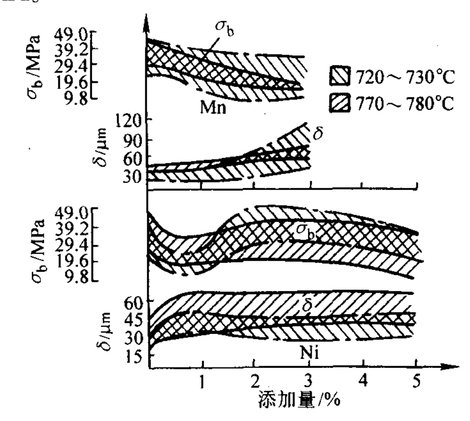


图 10.4-11 铝液中锰、镍含量对合金层厚度和强度的影响

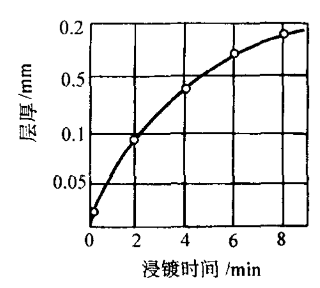
(8) 稀土金属的影响

铝液中添加稀土金属，可细化合金层及纯铝层的晶粒，从而可改善镀铝层的塑性和耐蚀性。当铝液中添加 4%～6%稀土元素时，可大大提高镀层的冲击韧度和耐腐蚀性。在人造海水中连续浸泡 3 年的试验表明，铝中添加稀土 0.1%～0.5%，其耐蚀性提高分别为 24%和 32%。

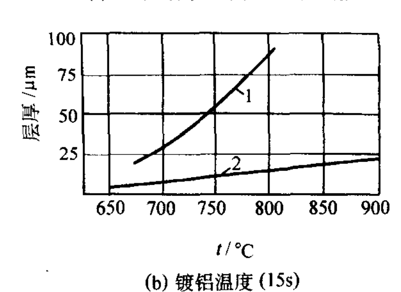
2.3 热镀铝工艺参数对镀铝层特性的影响

(1) 镀铝温度和时间的影响

一般情况下，合金层厚度随镀铝温度的提高和时间的延长而增大(图 10.4-12)。



(a) 浸镀时间(纯铝,710°C,软钢)



(b) 镀铝温度 (15s)

图 10.4-12 镀铝温度和时间对合金层厚度的影响

1—纯铝；2—Al－6%Si

铸铁热镀铝比低碳钢困难得多(图 10.4-13)。随着镀铝温度从 665℃提高到 800℃，低碳钢的合金层厚度急剧增大，远比铸铁大得多。在 750℃时达到最大值，以后温度进一步提高又急剧下降。对此现象解释为，在高温下发生 Fe-Al 合金层的溶解及钢基体在此温度下从 α-Fe 向 γ-Fe 的相变所致。因为铝原子在 γ-Fe 中的扩散速率比在 α-Fe 中小得多。

(2) 提升速度和铝液黏度的影响



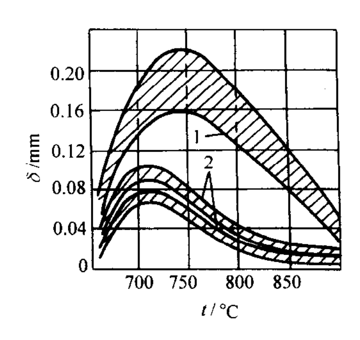


图 10.4-13 镀铝温度对铸铁和软钢合金层厚度的影响

1—软钢；2—铸铁

钢材热镀铝时，合金层表面附着的纯铝或铝硅液膜的厚度与钢材的提升速度及铝液的黏度有关。试验表明，提升速度与表层的厚度有以下关系：

$$h_{Al}=17.2v;\quad h_{Zn}=13.1v$$

$$h_{Sn}=10.4v;\quad h_{Pb}=10.7v$$

式中，h 为表层厚度（右下角代表镀层金属），μm；v 为钢材提升速度，cm/s。

改变镀铝温度，铝液的黏度也有少许变化，但变化不大，例如在 662℃时，纯铝的黏度为 1.4×10^{-3} Pa·s，在806℃时，黏度为 1.1×10^{-3} Pa·s。对表面纯铝层厚度影响不大。

3 镀铝钢板的发展

20世纪90年代初，世界各国关于汽车尾气排放对环境的污染有了严格的限制，因而提高了排气温度。传统的铝硅镀层钢板已不能承受这样的苛刻的使用条件。为此，竞相开发具有高温强度和更加耐蚀的镀铝钢板。

3.1 改变钢基体成分

随着镀铝钢板使用条件愈加苛刻，要求镀铝钢板具有更高的耐蚀性、耐热性和高温强度。其发展集中于对钢基体的开发。

（1）高耐热镀铝钢板

早期开发的高耐热镀铝钢板是美国 Inland 钢铁公司开发的商品名为 Aluma－Ti 的镀铝钢板，其耐热性与耐蚀性达到了409型不锈钢的水平（图 10.4-14、图 10.4-15）。其钢基体的化学成分及力学性能分别示于表 10.4-4 及表 10.4-5。

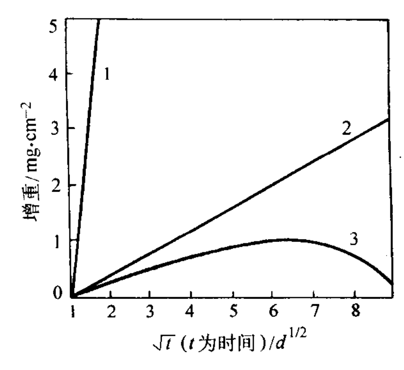


图 10.4-14 循环氧化试验的氧化增重

（816℃⇌室温）

1—Ⅰ型镀铝钢板；2—409型不锈钢；3—Aluma－Ti

近年来，镀铝钢板的基板化学成分有较大变化。在 Ti－IF 钢基础上添加了铬，提高了其镀铝钢板的耐热性、耐蚀性和高温强度。

森田有彦等开发的高耐热镀铝钢板原板化学成分及其镀铝钢板的耐热性和耐蚀性分别示于表 10.4-6、图 10.4-16 和图 10.4-17。

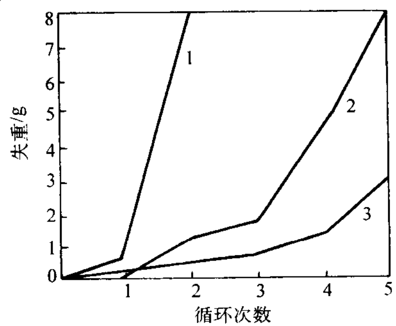


图 10.4-15 循环加热与盐腐蚀试验结果对比

（760℃氧化 24 h—喷盐水 5%NaCl—烘干为一循环）

1—Ⅰ型镀铝钢板；2—Aluma－Ti；3—409型不锈钢

表 10.4-4 Aluma－Ti 钢基体化学成分（质量分数） %

C	Si	Mn	S	P	Al	Ti
0.05	0.002	0.3～0.5	0.03	0.02	<0.19	0.25～0.45

表 10.4-5 三种材料的力学性能对比

力学性能		Aluma－Ti	Ⅰ型镀铝钢板	409型不锈钢板
σ_b/MPa	室温	343	355	469
	978 K	86	52	83
σ_s/MPa	0.2%，室温	230	259	276
	0.2%，978 K	79	43	76
δ/%	室温	33.5	37.4	30.0
	978 K	55.0	74.0	36.0

表 10.4-6 镀铝钢板原板的化学成分（质量分数） %

C	Si	Mn	Ti	Cr	Al
0.004	0.03	0.19	0.2	0.14	0.07

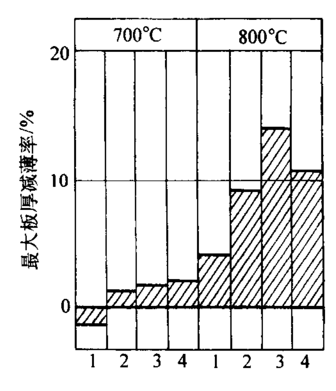


图 10.4-16 连续氧化 300 h 板厚减薄率

1—新镀铝钢板；2—Ⅰ型镀铝钢板；3—SUS410；4—SUS304

樋口征顺等开发的镀铝钢板具有更高的耐热性。其镀铝原板化学成分及耐热性试验结果分别示于表 10.4-7 及图 10.4-18。

（2）高耐热高强度镀铝钢板

采用含钛的超低碳钢（IF 钢）作镀铝钢板的基板虽可制取高耐热镀铝钢板，但其强度（尤其高温强度达不到要求。为此，在此钢基体成分的基础上，采用低合金化法来提高钢基体的强度。主要添加的合金化元素有硅、锰、铬、磷、硼等）。例如 1985 年樋口征顺等开发的钢基板，其化学成分及其镀铝钢板的力学性能分别列于表 10.4-8 和表 10.4-9。

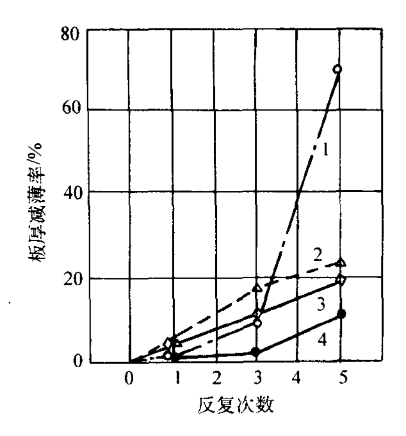


图 10.4-17 高温氧化-盐腐蚀循环试验结果
（浸盐水 5% NaCl 2 h 750℃加热 24 h）
1—Ⅰ型镀铝钢板；2—SUS304；3—SUS410；4—新镀铝钢板

表 10.4-7 镀铝钢板原板的化学成分（质量分数） %

C	Si	Mn	P	S	Al	Ti
0.004	0.024	0.22	0.010	0.004	0.050	0.123

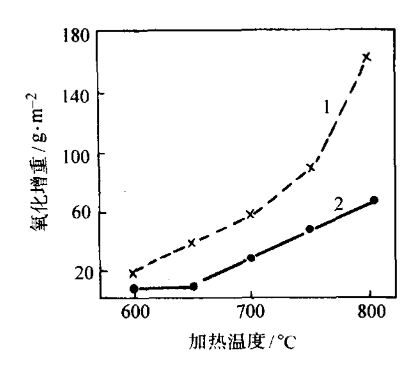


图 10.4-18 高耐热镀铝钢板与Ⅰ型镀铝钢板高温氧化试验结果对比（加热 48 h 冷却 1 h 共 5 个循环）
1—Ⅰ型镀铝钢板；2—高耐热镀铝钢板

表 10.4-8 高强度高耐热镀铝钢板基板化学成分（质量分数） %

品级	C	Si	Mn	P	S	Al	Ti	N	B
363 MPa	0.003 9	0.072	0.77	0.054	0.003	0.049	0.12	0.002 9	—
412 MPa	0.004 4	0.32	1.08	0.061	0.004	0.040	0.13	0.002 2	0.000 9

表 10.4-9 高强度高耐热镀铝钢板性能

材质	σ_s /MPa	σ_b /MPa	伸长率 /%	高温强度 (600℃)/MPa
363 MPa 级高耐热镀铝钢板	255	374	37	161
412 MPa 级高耐热镀铝钢板	260	412	32	190
一般高耐热镀铝钢板	210	316	45	131
YUS409D 不锈钢	244	438	37	161

森田有彦等于 1989 年开发出添加 Cr、Si 等元素于 Ti-IF 钢的高强度高耐热镀铝钢板，其化学成分及其镀铝钢板力学性能示于表 10.4-10 和表 10.4-11。

其后，于 1991 年又开发出性能更好的高强度高耐热镀铝钢板。主要是在 Ti-IF 钢中添加 Nb、Mo、V 等元素。其钢基化学成分及其镀铝钢板的力学性能及耐热性分别示于表 10.4-12 及表 10.4-13。

表 10.4-10 高强度高耐热镀铝钢板基板的化学成分（质量分数） %

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ti	N	Ti/C+N
0.001～0.02	0.06～2.0	0.05～1.0	<0.04	<0.04	0.01～5.0	0.2～0.6	<0.01	>20

表 10.4-11 两种镀铝钢板力学性能及耐热性比较

材质	力学性能			氧化增重 (830℃×48 h,5 个循环)/g·m⁻²
	σ_b /MPa	σ_s /MPa	伸长率 /%	
高强度高耐热镀铝钢板	324～520	137～343	30～49	43～56
普通镀铝钢板	324～343	168～275	39～49	688～820

表 10.4-12 高耐热高强度镀铝钢板基板的化学成分（质量分数） %

C	Mn	Al	Ti	Ti/C+N	Nb	Mo	V	N
0.001～0.02	<1.0	0.01～0.1	0.1～0.5	>10	0.1～0.3	0.1～0.5	0.1～0.5	0.01

表 10.4-13 两种镀铝钢板力学性能和耐热性比较

材质	高温强度 σ_b/MPa			氧化增重 /g·m⁻²
	600℃	700℃	800℃	
高耐热高强度镀铝钢板	166～207	82～99	49～60	43～59
普通高耐热镀铝钢板	98～174	50～84	31～50	54～151

（3）高耐蚀镀铝钢板

随着汽车排气温度的提高及成分的变化，其腐蚀性更加严重。因而要求开发高耐蚀镀铝钢板。1990 年森田有彦等在 Ti-IF 钢中添加 Cr、Cu、Ni 等元素开发出高耐蚀镀铝钢板，除具有较高的耐蚀性外，其钢基体仍具有足够高的强度。其基板的化学成分示于表 10.4-14。

表 10.4-14 高耐蚀镀铝钢板基板的化学成分(质量分数)%

C	Si	Mn	Cr	Cu	Ni	Al	N	Ti	Ti/C+N
0.001～0.02	0.05～2.0	0.05～1.0	0.1～5.0	0.1～0.5	0.01～2.0	0.01～0.1	<0.01	0.1～0.6	>10

采用模拟汽车排气冷凝液的腐蚀条件及标准的盐雾试验法对镀铝钢板的耐蚀性进行评价。腐蚀液的组成为0.01 N HBr 和0.05 N H_2SO_4 混合液。将试片在此溶液中浸渍 5 s，然后在此液面上停留 1 h，如此反复进行 20 次，然后在 538℃炉中加热 2 h。将以上操作反复进行 10 次。氧化试验条件是在 800℃下氧化 48 h，空冷到室温，反复进行 5 次。试验结果试于表 10.4-15。

表 10.4-15 两种镀铝钢板耐蚀性比较

材质	腐蚀试验失重 /mg·cm⁻²	盐雾试验 /h	氧化增重 /g·m⁻²
高耐蚀镀铝钢板	2.8～3.1	400～440	37～47
一般高耐热镀铝钢板	4.7～9.8	370～380	51～88

其后，1991 年樋口征顺等在 Ti-IF 钢中添加不同含量的铬，开发出耐蚀性更好的镀铝钢板，其化学成分及其镀铝钢板耐蚀性与钢基中铬含量的关系分别示于表 10.4-16 和图 10.4-19。

表 10.4-16 试验用钢基板的化学成分（质量分数）

%

钢 种	C	Si	Mn	Al	Ti	Cr	N
含铬 Ti-IF 钢	0.004 ~ 0.01	0.01 ~ 0.08	0.2 ~ 0.3	0.019 ~ 0.023	0.11 ~ 0.30	1.50 ~ 10.79	0.002 3 ~ 0.005 0
无铬 Ti-IF 钢	0.004	0.02	0.3	0.060	0.063	0.00	0.002 1

由图 10.4-19 看出，随 Ti-IF 钢中添加铬量的提高，其镀铝钢板的耐蚀性也提高，而且随盐雾腐蚀时间的延长，其耐蚀性的差别愈大。

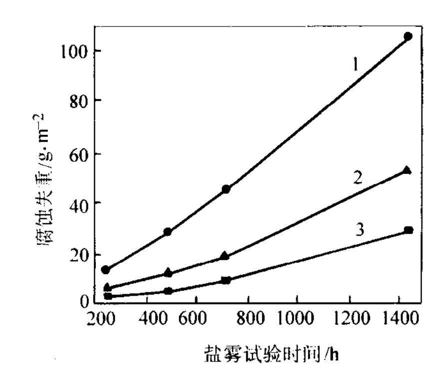


图 10.4-19 钢中铬含量对其镀铝钢板耐蚀性的影响
1—Ti-IF 钢；2—含铬 5%的 Ti-IF 钢；3—含铬 11%的 Ti-IF 钢

3.2 改变镀层成分

广濑佑辅等认为影响镀铝钢板耐蚀性的主要原因是铝层中的针状 $FeAl_3$ 晶体，在大气曝晒条件下，镀铝层的腐蚀主要发生在 $FeAl_3$ 晶体周围。研究表明，在铝液中添加0.5%～4%锰，可改善其耐大气腐蚀性。铝液含锰量对镀铝层耐蚀性的影响示于表 10.4-17。

表 10.4-17 锰含量对镀铝层耐蚀性的影响

镀铝层类别	铝液的组成/%				盐雾试验失重 /g·m⁻²
	Fe	Si	Mn	Al	
含锰镀铝层	2.4	0.10	0.51	余	15.3
含锰镀铝层	2.2	0.08	1.76	余	6.2
含锰镀铝层	3.0	2.90	2.35	余	3.4
不含锰镀铝层	2.7	0.98	0.02	余	43.4

注：盐雾试验 20 天的结果。

樋口征顺等在含硅的铝液中，添加镁来提高镀铝层的耐蚀性。其镀液的化学成分示于表 10.4-18。

表 10.4-18 镁对铝－硅镀层性能的影响

镀铝层成分	镀层附着性		镀层耐蚀性		耐热性
	球冲试验	反复弯曲试验	大气曝晒试验（3年）	浸盐水试验（5%NaCl，3月）	
Al－4.5%Si－0.8%Mg	优	优	优	优	优
Al－8%Si－3%Mg	优	优	优	优	优
纯 Al 镀层	差	差	优	良	差
Al－8%Si	优	优	中	差	优
Al－8%Al－0.2%Mg	优	优	中	差	优

4 镀铝钢材的性能

镀铝钢材具有优异的耐热性、耐蚀性和对光及热的反射性。

4.1 耐热性

镀铝钢材耐热性即耐高温氧化性。在 450℃以下可长期保持其外观光泽性。高于 500℃，由于铁铝原子扩散速率加快而逐渐转变为灰色的 Fe-Al 合金。700℃下使用时，表面的 Fe-Al 合金层变厚，并形成 Al_2O_3 保护膜。当 Fe-Al 合金表面层中铝浓度下降到 8%以下时，不能形成连续的保护膜而开始急剧氧化。

纯铝镀层在 650℃以上长期使用时，由于氧通过针孔扩散进入钢基界面上使钢基体氧化，则表面的铝层容易剥落。如在 850～900℃下进行快速扩散处理，使其全部形成致密 Fe-Al 合金层，则可避免镀层剥落。加硅的镀铝层比较稳定，耐热性优于纯铝镀层。图 10.4-20 示出镀铝钢板不同温度下的氧化增重。1 000℃下的氧化增重示于图 10.4-21。

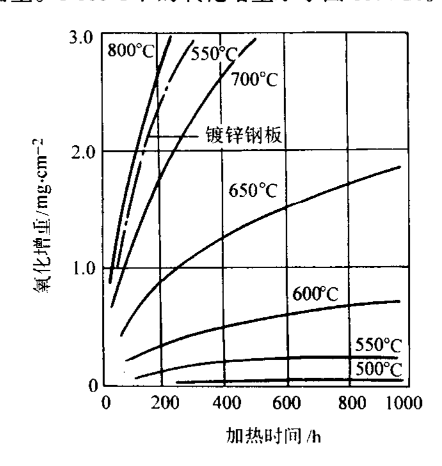


图 10.4-20 500℃～800℃下镀铝钢板的氧化增重

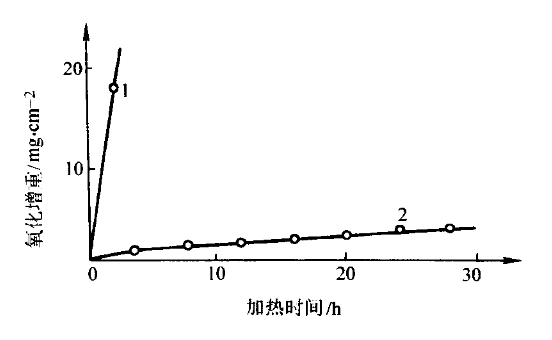


图 10.4-21 镀铝钢板与低碳钢板氧化试验结果（1 000℃下）
1—普碳钢板；2—镀铝钢板

4.2 耐蚀性

镀铝钢板具有优异的耐大气腐蚀性，尤其对含有 SO_2、NO_2 及 CO_2 的工业大气。对镀铝钢板、镀铝钢丝及其制品的大气曝晒试验结果分别列于表 10.4-19～表 10.4-21。

此外，镀铝钢材在各和水介质中的耐蚀性也十分优异（见表 10.4-22～表 10.4-25）。

镀铝钢材对硫化物的耐蚀性也是突出的，无论在无机硫化物或有机硫化物介质中均表现出十分优异的耐蚀性（见表 10.4-26～表 10.4-28）。



表 10.4-19　镀铝钢板和镀锌钢板23年大气曝晒试验结果

大气曝晒地区	大气类型	腐蚀率/$\mu m\cdot a^{-1}$		腐蚀率比值
		镀锌板	镀铝板	
Kure 海滨（北卡罗来纳州）	海　洋	1.250	0.30	5.1
Kearney（新泽西州）	工　业	3.975	0.50	8.0
Monroerille（宾夕法尼亚州）	半工业	1.675	0.25	6.7
South Bend（宾夕法尼亚州）	半农村	1.850	0.20	9.3
Potter 农村（宾夕法尼亚州）	农　村	1.175	0.125	9.4

表 10.4-20　φ8 mm 镀铝钢丝和镀锌钢丝8年大气曝晒试验结果

钢丝种类	镀层质量/$g\cdot m^{-2}$	镀层计算厚度/μm	腐蚀率/%		
			Kure海滨（距海岸240 m）	工业区（Cleveland）	农　村（South Bend）
裸钢丝 1008			34	21.4	17.1
裸钢丝 1008Si			37.6	23.8	25.9
镀铝钢丝 1008①	61	23.3	1.9	2.3	1.1
镀铝钢丝 1008②	52	19.0	2.95	1.5	2.0
镀锌钢丝 1012Si	104	19.8	1.0	7.25	5.5
一般镀锌钢丝	352	46.6	2.7	5.6	3.0

① 铝液中含有5.1%Si，1.8%Fe。
② 铝液中含有5.3%Si，1.5%Fe。

表 10.4-21　两种镀层钢丝制品的工业大气曝晒试验结果

镀层钢丝制品	镀铝钢丝		镀锌钢丝	
	镀层重量/$g\cdot m^{-2}$	全部锈蚀时间/a	镀层重量/$g\cdot m^{-2}$	全部锈蚀时间/a
有刺钢丝	89	10年仍完好	76	1.4
篱笆	67	10年仍完好	113	3.5
钢丝网	73	10年仍完好	88	2.5

表 10.4-22　各类钢材在自来水中腐蚀试验结果

钢材种类	腐蚀率/$mg\cdot cm^{-2}$
普碳钢	6.6
镀锌钢材	1.16
镀铝钢材	0.16

注：表中数据为浸泡1个月的结果。

表 10.4-23　两种镀层钢板在各种介质中的腐蚀数据　$mg\cdot dm^{-2}$

试验法名称	介质条件	镀锌钢板	镀铝钢板	
			Ⅰ型	Ⅱ型
SO_2 试验	含16%SO_2 的空气	-2 825	-130.0	-104.0
硝酸试验	含20%NHO_3 的水溶液	原形消失	-2.0	-3.0
人工海水试验	0.1 mol/L 的 NaCl + 0.3%H_2O_2 的水溶液	-172.6	-18.0	-107.0

表 10.4-24　镀铝钢与碳钢在海水中的腐蚀率

钢　材	试验温度/℃	试验时间/h	腐蚀率/$g\cdot(m^2\cdot h)^{-1}$
Q235 钢	100	1 157	0.15
Q235 钢镀铝	100	1 157	0.02
Q235 钢	80	1 100	0.15
Q235 钢镀铝	80	1 100	0.02

表 10.4-25　三种钢在3%NaCl水溶液中的腐蚀数据（10℃）

钢材	原始质量/mg	表面积/cm^2	腐蚀量					
			24 h		72 h		480 h	
			mg	mg/cm^2	mg	mg/cm^2	mg	mg/cm^2
碳钢	26.637 8	27.90	6.3	0.260	16.7	0.660	136.7	4.860
镀铝钢	29.056 8	27.90	1.7	0.061	1.7	0.057	2.8	0.100
13Cr 钢	26.698 2	27.90	3.2	0.115	14.8	0.532	26.0	0.934

表 10.4-26　各种不锈钢和镀铝钢在 SO_2 介质中的腐蚀性

钢种类别	温度/℃	时间/h	腐蚀质量变化/%
18Cr-8Ni 钢	723	24	-17.0
25Cr-20Ni 钢	723	24	-8.3
27Cr 钢	723	24	-8.4
镀铝钢（碳钢）	723	192	+0.1
	927	48	+0.3

表 10.4-27　各种不锈钢和镀铝钢在 H_2S 介质中的腐蚀性（50 h）

钢种类别	500℃	600℃	700℃
碳钢	19		
3Cr-2.5Ni 钢	13	73	
18Cr-2.5Ni 钢	4.2	11	
18Cr-8Ni 钢	6.5	18	
镀铝钢（碳钢）		0.02	0.2

表 10.4-28　三种钢在 H_2S 介质中的腐蚀率

钢种类别	450℃H_2S腐蚀介质		650℃H_2S腐蚀介质	
	腐蚀率/$g\cdot(m^2\cdot h)^{-1}$	与镀铝碳钢腐蚀率比值	腐蚀率/$g\cdot(m^2\cdot h)^{-1}$	与镀铝碳钢腐蚀率比值
镀铝碳钢（Q235）	0.6	1.0	1.4	1.0
1Cr18Ni9Ti	1.1	1.8	10.6	7.6
碳钢（Q235）	18.4	30.7	29.5	21.1

在模拟汽车消音器腐蚀条件的腐蚀液（0.05N H_2SO_4 + 0.01N HBr，80℃）中的腐蚀试验结果示于图10.4-22。在盐雾-干燥-湿热-常温的循环腐蚀试验中，镀铝钢板均表现出很高的耐蚀性。图10.4-23列出镀铝钢管及镀铝不锈钢管的循环腐蚀试验结果。

镀铝钢的这种高的耐硫化物腐蚀性是源于镀铝层表面优先形成稳定而致密的 Al_2S_3 保护膜。它阻碍了铁原子的扩散，从而阻碍了 FeS 的形成。

4.3　对光和热的反射性

镀铝钢板具有与纯铝板相近的对光和热的反射性（表10.4-29）。因此，用镀铝钢板作建筑物的屋顶板，有冬暖夏凉之感。用作炉子内衬时，在相同炉子结构和燃料消耗等条件下，可使炉膛温度提高，从而可节约能耗。



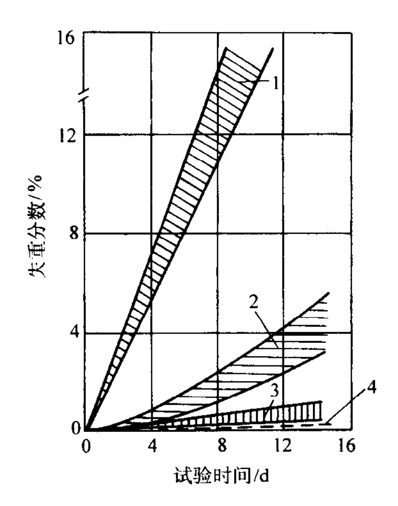


图 10.4-22 模拟消音器加速腐蚀试验各种钢的腐蚀量
1—低碳钢板；2—镀锌钢板；3—镀铝钢板；4—409 不锈钢

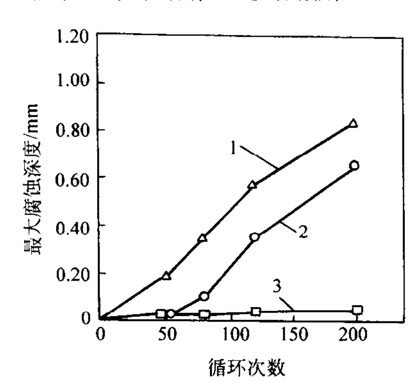


图 10.4-23 循环腐蚀试验下，镀铝不锈钢管的腐蚀性
1—SUL410L；2—镀铝钢管；3—镀铝不锈钢管（SUL410L）

表 10.4-29 三种材料屋顶板的热反射率 %

屋顶板材料	曝晒前	曝晒 1 年	曝晒 3 年
镀铝钢板	90.5	83.9	54.8
镀锌钢板	94.2	64.2	5.0
纯铝板（3003）	95.4	84.2	59.6

4.4 镀铝钢材的加工性和焊接性

镀铝钢材的加工性受其合金层厚度制约。纯铝镀层因合金层过厚（对于低碳钢一般在 20 ~ 30 μm），不能加工变形。铝硅镀层的合金层较薄（一般在 4 ~ 6 μm），可满足一般的加工要求。

镀铝钢材的焊接性较差。焊接时不仅破坏了镀层，而且由于形成了铁铝合金，焊接强度很低。如用电阻焊，找出最佳的焊接条件仍可进行有效的焊接。对于基体较厚的钢材，可预先将焊接部位的镀层磨掉，再用火焰法焊接。焊条采用低氢系列的，焊后在焊缝处进行热喷铝，或采用不锈钢焊条焊接，可提高焊缝的耐蚀性。

5 镀铝钢材的用途

镀铝钢材的用途甚广。最早开发的Ⅰ型镀铝钢板主要用于汽车排气系统（排气管和消声器）。Ⅱ型镀铝钢板主要用于建筑物的屋顶板和侧壁以及化工容器。由高速镀铝的新工艺生产的镀铝钢丝有望用作输电钢芯铝绞线的芯线而取代目前的镀锌钢丝。镀铝钢管已大量用于化工管路、锅炉水冷壁管、蒸汽管道和换热器。镀铝结构件已用于炉内结构件、铁塔及高速公路护栏等。

从长远看，由于锌资源匮乏，铝资源丰富，镀铝钢材将成为目前应用最广的镀锌钢材的竞争对手。表 10.4-30 列出目前镀铝钢材的主要用途。

表 10.4-30 镀铝钢材的主要用途

类别	使用条件	主 要 用 途
镀铝钢板	耐热	汽车排气管、消声器、换热器、炉罩、反射板、燃烧室内衬、烟囱、烟道、烘烤箱、食品烤箱等
	耐蚀	大型建筑物屋顶板及侧壁、瓦垅板、各种通风管道、中央空调管道、电缆桥架、卷帘门、各种水槽、水箱、化工容器、粮食筒仓、集尘器、化工脱硫装置、标志牌、广告牌等
镀铝钢丝	耐蚀	编织网、渔网、海岸护堤网、山道及矿井巷道安全网、围栏、架空地线、架空通信线、钢芯铝绞线、吊装钢丝绳、舰船用缆绳等
	耐热	食品烤炉用传送网带等
镀铝钢管	耐热与耐蚀	石油加工设备管道、煤气管道、蒸汽管道、热水管道、热交换器、锅炉水冷壁管、合成氨设备管道、油轮蒸汽管道、石油裂解炉油管、电偶保护管、吹氧管、烟囱等
镀铝钢结构件	耐热	工业炉用各种高温吊挂具、全具、耐高温阀门、螺栓等
	耐蚀	输电铁塔及结构件、户外道路灯杆、横担、灯具、钢窗、高速公路护栏等

编写：刘邦津（钢铁研究总院）

第 5 章　热镀锌铝合金

1　Zn-Al 合金镀层成分及镀层结构

1.1　Zn-Al 二元系相图

由 Zn-Al 二元系相图（图 10.5-1）看出，在室温下 Zn-Al 合金的平衡结构是由 α-Al 和 β-Zn 构成的双相结构；α-Al 相具有广阔的温度区域，其铝含量的浓度范围在 30% ~ 100%。在 β - Zn 相中，铝的浓度范围很小。锌在 α-Al 相中的浓度，在 273℃时达 30%，在室温下降低到 5%。在铝含量达 28% 时，发生包晶反应而形成 γ 相。当冷却时，在 22% Al 处发生共析反应。Zn-Al 合金的最低共晶点为 382℃，其共组成的铝含量为 5%。

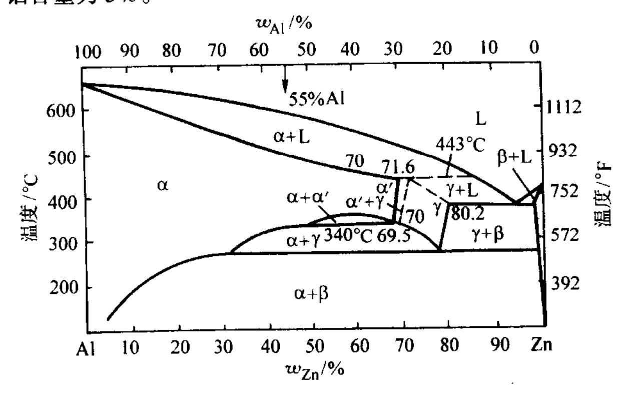


图 10.5-1　Zn - Al 二元系相图

在 Zn-Al 二元系中，不形成金属间化合物，也不发生有序转变。但在实际钢材热镀 Zn-Al 合金时，在钢基体表面会形成较厚的 Fe-Al-Zn 三元合金相层。对此，在钢板热镀 Zn-Al 合金时必须解决。

1.2　镀层成分及第三组分

早在 1962 年，伯利恒钢公司曾对铝含量从 1% ~ 70% 各种组成的 Zn-Al 合金镀层，在各种大气条件下进行了为期 5 年的大气曝晒试验。结果表明，在铝含量为 4% ~ 10% 范围内的 Zn-Al 合金镀层具有较高的耐蚀性；铝含量在 15% ~ 25% 时，其耐蚀性下降。以后，随铝含量的提高，其耐蚀性又逐渐增大，直到 70% 以上（图 10.5-2）。

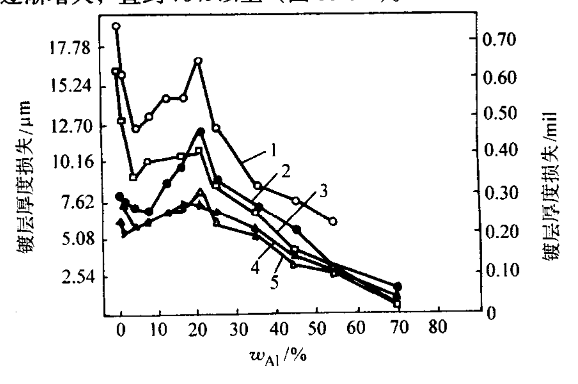


图 10.5-2　各种组成 Zn-Al 合金镀层的耐蚀性

1—海洋大气（Kure 海滨，距海岸 24 m）；2—海洋大气（Kure 海滨，距海岸 240 m）；3—工业大气（Pa 伯利恒焦化厂）；4—农村大气（Pa. Soylofburg）；5—工业大气（伯利恒研究所）

另外，根据各种组成的 Zn-Al 合金镀层钢板切边部位的腐蚀状况，确定铝含量在 55% 时，具有好的电化学保护作用。铝含量过高，则在切边部位发生腐蚀。

其后，国际铅锌协会组织根据此试验结果，又确定 4% ~ 6% Al 的 Zn-Al 合金镀层。

对于 55% Al-Zn 镀层，由于熔融的 55%-Zn 合金与熔融的纯铝相似，能与钢基体发生剧烈反应形成很厚的合金层，致使其镀层钢板加工性大大降低。为减薄其合金层厚度，而添加少量硅。最终得出理想的镀层组成为55% Al-Zn-1.6% Si。

对于 Zn-5% Al 合金镀层，由于其熔融液对钢基体的浸润性较差，镀层往往出现漏铁点。为解决此问题，经过大量试验发现，在其中添加少量稀土金属 La-Ce 混合物有明显效果（图 10.5-3）。

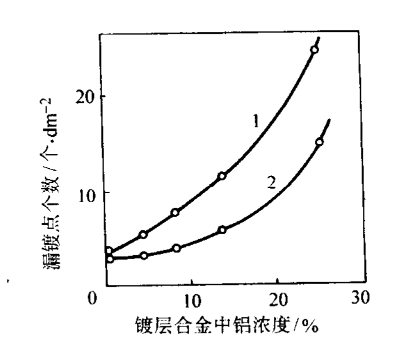


图 10.5-3　Zn-Al 合金中添中稀土对其镀层漏镀点的影响

1—未加；2—添加稀土元素

1.3　Zn-Al 合金镀层的显微结构

55% Al-Zn 镀层具有成核的枝晶状显微结构。它由 80%（体积分数）的富铝枝晶臂和约 20%（体积分数）的富锌枝晶间物质构成。这种多相的枝晶状显微结构导致富锌的枝晶区优先腐蚀，从而对镀层其他组分和钢基体提供牺牲性保护作用。其细小的富铝枝晶臂相互间构成许多间隙，在这些间隙内能储存锌的腐蚀产物。因此，由于 55% Al - Zn 镀层有此独特的腐蚀机制，使此镀层的耐蚀性比厚度相同的普通热镀锌层有很大的提高。

Zn - 5% Al - RE 合金镀层具有典型的共晶组织的层状结构。经铬酸侵蚀的镀层截面用扫描电镜观察表明，此种镀层的共晶组织呈明暗相间的层状结构，层间的距离约为 0.6 ~ 1 μm。其亮层与暗层的化学成分不同（表 10.5-1）。

表 10.5-1　Zn - 5% Al 镀层组织的化学组成

共晶体部位	化学组成/%		
	Zn	Al	Fe
亮层	94.4	2.1	3.5
暗层	82.9	11.1	6.0

浸镀后的冷却速度对其共晶结构有一定影响。浸镀后快速冷却（喷水雾），虽然镀层结构与空冷时相同，但亮层与暗层的间距大大缩小，接近 0.1 μm。同时，镀层的硬度也有提高，达到 127 HVN。另外，镀层的耐蚀性也有较大提高。



2　Zn－55%Al 合金镀层钢板的性能与用途

2.1　耐蚀性

Zn－55%Al 合金镀层钢板比传统镀锌板具有优异的耐蚀性。它与镀锌板及镀铝板的大气曝晒试验结果示于图 10.5-4～图 10.5-7 及表 10.5-2。

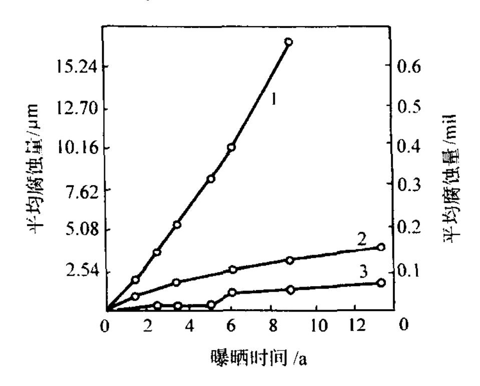


图 10.5-4　三种镀层钢板在工业地区大气曝晒试验结果
（伯利恒钢公司）　1—镀锌钢板（20 μm）；2—Zn－55%Al 镀层钢板（20 μm）；3—镀铝钢板（50 μm）

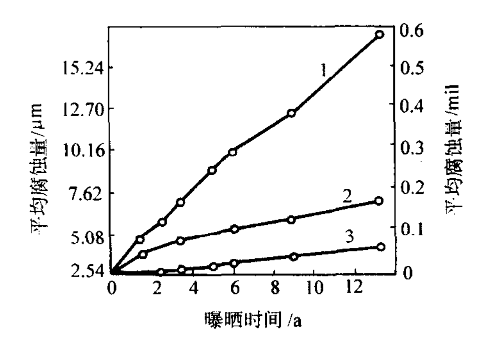


图 10.5-5　三种镀层钢板在农村地区的大气曝晒试验结果
（Soybrsburg）　（图中符号同图 10.5-4）

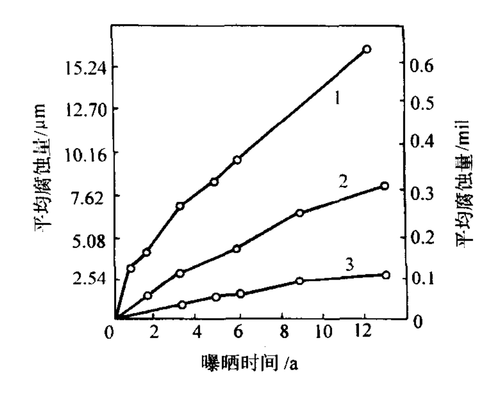


图 10.5-6　三种镀层钢板在海滨地区的大气曝晒试验结果
（Kure 海滨，240 m）　（图中符号同图 10.5-4）

Zn－55%Al 合金镀层与镀锌板在土壤中的腐蚀试验结果示于图 10.5-8。

在潮湿环境下存放的锈蚀试验表明，无论是成卷的或切板的 Zn－55%Al 镀层钢板的耐蚀性均高于镀锌板。图 10.5-9 列出铬酸盐钝化处理后的两种镀层钢板存放时的锈蚀状况对比。

此外，在水介质中及湿热试验表明，Zn－55%Al 镀层钢板也远比镀锌钢板高（表 10.5-3）。

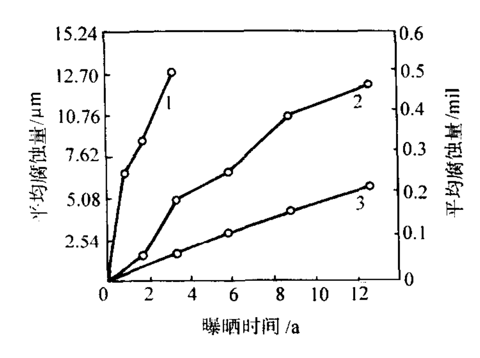


图 10.5-7　三种镀层钢板在海滨地区的大气曝晒试验结果
（Kure 海滨，24 m）　（图中符号同图 10.5-4）

表 10.5-2　Zn-55%Al 镀层钢板与镀锌板 13 年大气曝晒的腐蚀失重比值

大气曝晒地区	镀锌层/Zn－55%Al 镀层	大气曝晒地区	镀锌层/Zn－55%Al 镀层
工业大气（Bethlehen，Pa）	6.2	海洋大气（Kure 海滨，24 m）	4.2
农村大气（Soylorsburg，Pa）	3.4	海洋大气（Kure 海滨，240 m）	2.3

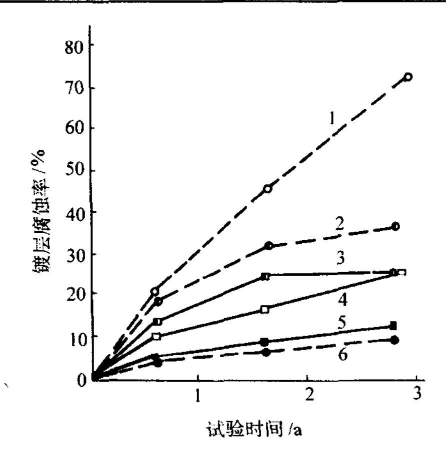


图 10.5-8　Zn－55%Al 镀层钢板与镀锌板的土壤腐蚀试验结果
1、4—重腐蚀介质；2、3—中等腐蚀介质；5、6—轻腐蚀介质；
1、2、6—镀锌钢板；3、4、5—Zn－55%Al 镀层钢板
（以 $CaCl_2$-NaCl-$MgSO_4$ 水溶液调节土壤腐蚀性）

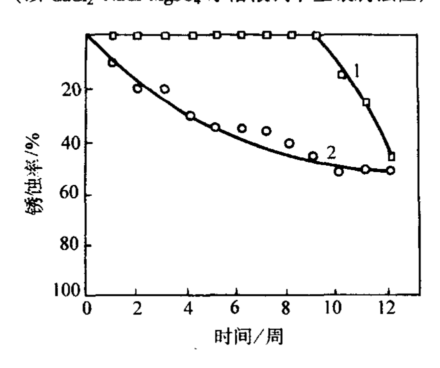


图 10.5-9　在潮湿仓库中存放时两种镀层钢板锈蚀状况对比
1—Zn－55%Al 镀层；2—镀锌层

此外，对 Zn－55%Al 镀层钢板与镀锌板在汽车底部的挂片试验 2 年的腐蚀结果也表明，Zn－55%Al 镀层钢板的耐蚀性远优于镀锌钢板（表 10.5-4）。



表 10.5-3 三种镀层钢板浸水及湿热试验结果

试验条件	试验材料	开始生锈时间/d
浸水 22 h 后空气中干燥 2 h 循环试验	Zn－55%Al 镀层钢板 镀锌钢板 Ⅱ型镀铝钢板	90 64 5
湿热试验 22 h 后空气中干燥 2 h 循环试验	Zn－55%Al 镀层钢板 镀锌钢板 Ⅱ型镀铝钢板	35 5 5
连续浸水试验	Zn－55%Al 镀层钢板 镀锌钢板 Ⅱ型镀铝钢板	114 90 16

近几年，伯利恒钢公司又对不同铝含量的 Zn-Al 合金镀层钢板在前述四种地区 30 年的大气曝晒试验结果（图 10.5-10）及在建筑物上（作屋顶板）的实际使用情况进行考察与研究。结果表明，在苛刻海洋环境下，镀锌钢板开始生锈的时间是在 4～5 年，铝含量在 4.7%～7%的 Zn-Al 镀层开始生锈的时间稍长。但铝含量从 7%～35.1%的镀层呈下降趋势。铝含量在 44.6%～69.6%的镀层在曝晒 15 年时开始锈蚀。其余三种大气环境下，铝含量在 44.6%～69.6%的镀层钢板从挂片至今（30 年以上）仍未锈蚀。

表 10.5-4 汽车底部挂片试验的腐蚀率（μm/a）

试片编号	行车时间/月	行车距离/km	镀锌钢板（G90）	Zn－55%Al 镀层钢板	腐蚀率比值
A	26	29 137	3.33	0.47	7.1
B	15	31 472	1.56	0.42	3.7
C	21	12 893	1.54	0.21	7.3
D	16	26 410	1.40	0.68	2.1
E	24	38 294	1.10	0.56	1.7
F	14	23 189	1.90	0.24	7.9

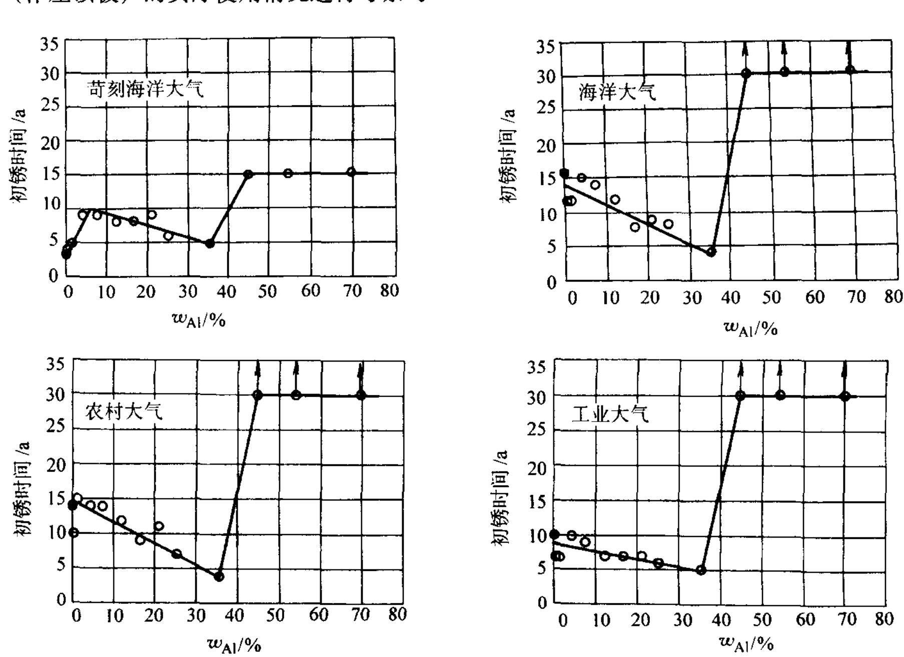


图 10.5-10 在四种大气环境下，Zn-Al 镀层钢板开始锈蚀时间
（箭头所指表示未发生锈蚀，继续试验）

对 Zn－55%Al 镀层钢板腐蚀电位的测量结果（表 10.5-5）表明，在不同地区挂片 30 年后，镀层的腐蚀电位虽然比曝晒前的电位（－1.00 V）略有增大（－0.92～－0.95 V），但仍比钢的电位小得多，这样就能继续对钢基体提供牺牲性保护。

表 10.5-5 Zn－55%Al 镀层钢板曝晒试验 30 年后的腐蚀电位

大气曝晒条件	腐蚀电位/V	大气曝晒条件	腐蚀电位/V
曝晒前的 Zn－55%Al 镀层钢板	－1.00	工业大气 30 年	－0.95
中等海洋大气 30 年	－0.92	钢基体（曝晒前）	－0.45
农村大气 30 年	－0.95	镀锌钢板（曝晒前）	－1.00

2.2 耐热性及对光和热的反射性

Zn－55%Al 镀层钢板在 350℃以下长期使用，其外观无变化。高于 350℃时，由于扩散作用而变灰暗色，失去光泽。在 400℃下其耐热性与镀铝钢板接近（图 10.5-11）。

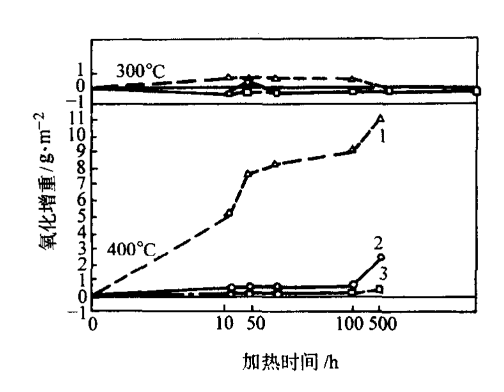


图 10.5-11 三种镀层钢板在 300℃和 400℃下的氧化增重
1—镀锌钢板；2—Zn－55%Al 镀层钢板；3—镀铝钢板



此外，Zn－55%Al镀层钢板还具有良好的对光和热的反射性（表10.5-6）。

表10.5-6 三种镀层钢板对光、热的反射率

光波类型	反射率/%		
	Zn－55%Al镀层钢板	镀锌钢板	镀铝钢板
可见光，波长0.45～0.80 μm	65	47.6	—
红外光，波长2.4 μm	88	—	76

2.3 力学性能及焊接性

商品级与全硬级Zn－55%Al镀层钢板具有与镀锌板相近的力学性能（表10.5-7）。由于其合金层厚度很薄，加工性良好，可以滚压成形。但在成形时，应涂以润滑剂。

表10.5-7 Zn－55%Al镀层钢板的力学性能

品种	σ_b/MPa	σ_s/MPa	δ/%	断面收缩率/%
商品级	345～450	260～345	24～35	50～60
全硬级	620	550	3～6	—

Zn－55%Al镀层钢板还具有良好的焊接性。可采用一般的电阻焊和弧焊。电阻焊接条件与镀锌板相同，点焊电极应及时修整，以保持焊头外形及尺寸。

此外，Zn－55%Al镀层钢板经铬酸盐钝化处理后，具有良好的涂装性。实践证明，其铬酸盐钝化膜对涂漆层的粘附性远优于镀锌板。

2.4 Zn－55%Al镀层钢板的用途

由于Zn－55%Al镀层钢板兼有好的耐蚀性和耐热性，其用途可全部取代镀锌板和部分取代镀铝板。与镀铝钢板相比，其生产过程简单，热镀温度较低，更便于生产。其具体用途可参考镀锌板。

3 Zn-5%Al-RE合金镀层钢板的性能和用途

Zn－5%Al－RE镀层的耐蚀性优于镀锌层。在工业大气和海洋大气条件下的耐蚀性尤为突出。

3.1 盐雾试验结果

在实验室的盐雾试验箱中的中性盐雾试验所得结果示于表10.5-8和表10.5-9。

表10.5-8 不同镀层重量的两种镀层钢板盐雾试验结果

镀层质量 /g·m^{-2}	开始出现红锈的时间/h		出现5%面积红锈的时间/h	
	镀锌钢板	Zn－5%Al－RE镀层钢板	镀锌钢板	Zn－5%Al－RE镀层钢板
50	50	150	50	250
100	100	225	200	500
150	150	325	350	1 000
200	150	500	—	—

表10.5-9 三种镀层钢板盐雾试验初锈时间比较

试样原始状况	开始产生红锈的时间/h		
	Zn－5%Al－RE镀层钢板（镀层质量：260 g/m^2）	镀锌钢板（镀层质量：288 g/m^2）	Zn－55%Al镀层钢板（镀层质量：178 g/m^2）
试片1（切边封闭）	800	230	2 000
试片2（切边未封闭）	800	230	1 400

从表10.5-9数据看出，Zn－5%Al－RE镀层的耐盐雾腐蚀性只少是镀锌层的2～3倍。

3.2 SO_2加速腐蚀试验结果

在含有SO_2的工业大气中，Zn－5%Al－RE镀层钢板比传统镀锌板有好得多的耐蚀性。在含有10 mL/m^{2}和3 mL/m^2 SO_2模拟工业大气的加速腐蚀试验结果示于图10.5-12和图10.5-13。

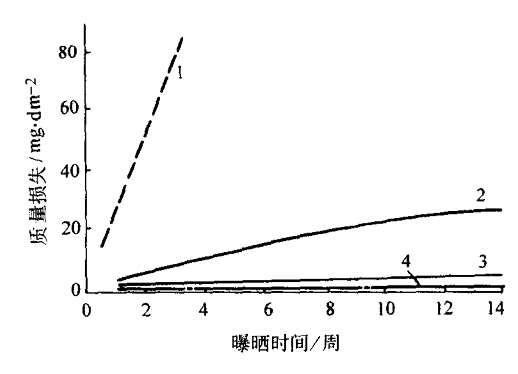


图10.5-12 模拟工业大气SO_2加速腐蚀试验结果比较

（相对湿度：93%～94%，35℃，10 mL/m^3 SO_2）

1—镀锌钢板；2—Zn－5%Al－RE镀层钢板；

3—Zn－55%Al镀层钢板；4—镀铝钢板

3.3 大气曝晒试验结果

Zn-5%Al-RE镀层钢板在各种大气环境下的耐蚀性均优于传统镀锌板，并与55%Al－Zn镀层钢板接近。表10.5-10和表10.5-11列出比利时金属研究中心（CRM）对Zn－5%Al－RE镀层钢板及其他镀层钢板在三个地区的大气曝晒试验结果。

表10.5-10 三种镀层钢板大气曝晒1年的试验结果

曝晒试验地点	大气类型	曝晒1年镀层厚度损失/μm			腐蚀率比值 Zn－5%Al－RE/Zn
		镀锌钢板	Zn－5%Al－RE镀层钢板	Zn－55%Al镀层钢板	
Liege	工业大气	2.0	0.7	0.6	0.35
Oostende	海洋大气（中等）	2.4	1.4	2.2	0.58
	海洋大气（苛刻）	5.4	2.8	2.6	0.52
Eupen	农村大气	1.0	0.3	0.3	0.30

日新制钢公司对Zn-4.5%Al-0.1%Mg镀层钢板在四种大气条件下10年大气曝晒试验结果示于图10.5-13。

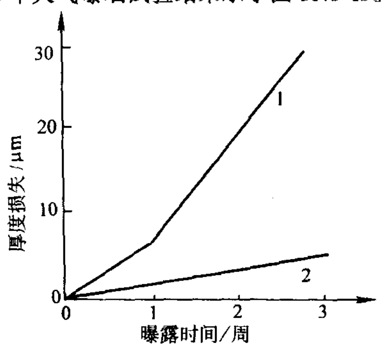


图10.5-13 模拟工业大气SO_2加速腐蚀试验结果比较

（相对湿度：93%～94%，35℃，3 mL/m^3 SO_2）

1—镀锌钢板；2—Zn－5%Al－RE镀层钢板

表 10.5-11 二种镀层钢板大气曝晒 5 年的试验结果

曝晒试验地点	大气类型	曝晒 5 年镀层厚度损失/μm		腐蚀率比值 Zn-5% Al-RE/Zn
		镀锌钢板	Zn-5% Al-RE 镀层钢板	
Liege	工业大气	15.0	5.4	0.35
Oostende	海洋大气（中等）	12.5	9.3	0.74
Oostende	海洋大气（苛刻）	20.0	10.4	0.52
Eupen	农村大气	10.4	3.4	0.33

从图 10.5-14 看出，在四种大气环境下，镀锌钢板镀层厚度的损失均呈直线关系增大，而 Zn-5% Al-0.1% Mg 镀层的厚度损失均呈抛物线关系增大。对两种镀层钢板曝晒 10 年的腐蚀数据进行比较，得出镀层腐蚀率的比值示于表 10.5-12。看出，随着大气曝晒时间的延长，镀锌层厚度损失对 Zn-5% Al-0.1% Mg 镀层厚度损失的比率在增大。这表明，随着曝晒时间的延长，两者的耐蚀性差别愈加扩大。

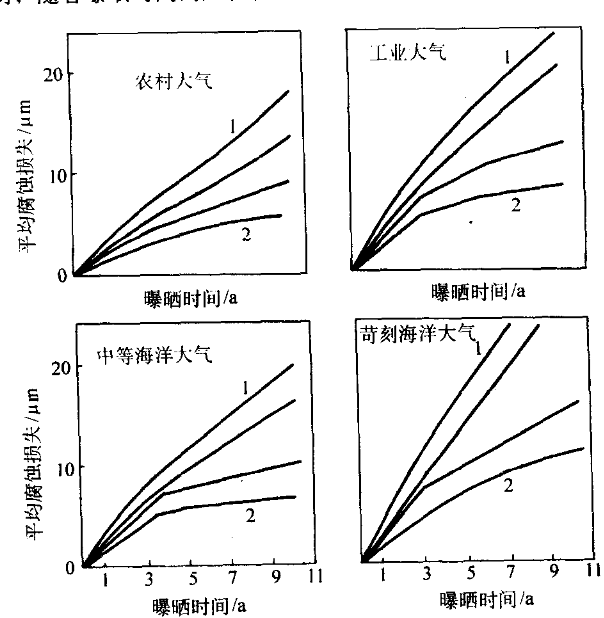


图 10.5-14 四种大气条件下 Zn-5% Al-0.1% Mg 镀层钢板与镀锌板大气曝晒试验结果

1—镀锌钢板；2—Zn-5% Al-0.1% Mg 镀层钢板

表 10.5-12 Zn-5% Al-0.1% Mg 镀层对镀锌层耐蚀性比率

大气类型	大气曝晒时间		
	5 年	7 年	10 年
农村大气	1.65	2.04	2.10
工业大气	1.70	2.07	2.28
海洋大气（中等）	1.57	2.03	2.19
海洋大气（苛刻）	1.80	2.16	—

为找出 Zn-5% Al-0.1% Mg 镀层耐蚀性优于镀锌层的原因，对曝晒 10 年的腐蚀产物用 X-射线衍射分析法进行了鉴定（表 10.5-13）。结果表明，镀锌层在各大气环境下的腐蚀产物均由氧化锌和碱式碳酸锌构成，而 Zn-5% Al-0.1% Mg 镀层的腐蚀产物由碱式碳酸锌和碱式碳酸锌铝构成。只有曝晒于苛刻海洋大气条件下才有氧化锌形成。这说明，Zn-5% Al-0.1% Mg 镀层的腐蚀产物曝晒 10 年后仍很稳定。

表 10.5-13 二种镀层钢板曝晒 10 年后腐蚀产物组成

大气类型	镀锌钢板	Zn-5% Al-0.1% Mg 镀层钢板
农村	ZnO $Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$	$Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$ $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$
工业	ZnO $Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$	$Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$ $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$
海洋（中等）	ZnO $Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$	$Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$ $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$
海洋（苛刻）	ZnO $Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$	$Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$ $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ ZnO

腐蚀产物中的 ZnO 是由 $Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$ 脱水形成的，形成的 ZnO 是疏松的，无保护作用。因此可以认为，在大气曝晒的早期阶段，两种镀层的腐蚀程度差别不大，长期曝晒后，其腐蚀程度扩大是因为其腐蚀产物脱水形成 ZnO 所致。与此相反，Zn-5% Al-0.1% Mg 镀层中的铝和镁可使碱式碳酸锌变得稳定，不形成疏松的 ZnO，从而呈现高的耐蚀性。

3.4 Zn-5% Al 镀层钢板的用途

从各种腐蚀环境下的腐蚀结果来看，Zn-5% Al 镀层的耐蚀性只少是镀锌层的 2 倍以上，此外它还兼有好涂装性。其生产工艺与镀锌板相同，且其浸镀温度比镀锌低 15～20℃。因此，它可完全代替镀锌板使用。

另外，对其他钢材（钢丝、钢管及结构件等），由于已有适合的熔剂开发出来，也可施镀此种镀层，以取得更大的社会效益。

4 Zn-0.5% Mg 镀层钢板

新日铁公司于 20 世纪 90 年代初开发一种配方简单的高耐蚀锌基合金镀层钢板，于 1999 年投入生产。商品名为 “DymaZinc”。该产品主要用于建筑。

4.1 镀层中镁含量的确定

在传统 Zn-0.2% Al 的镀液中添加镁，镁含量从 0% 到 2%，发现随锌液中镁含量的提高，其镀层的耐盐雾腐蚀性急剧增大，镁含量达 0.3% 以上时，镀层的耐蚀性保持在恒定的水平（图 10.5-15）。为确保其耐蚀性，而将镁含量放大到 0.5%。

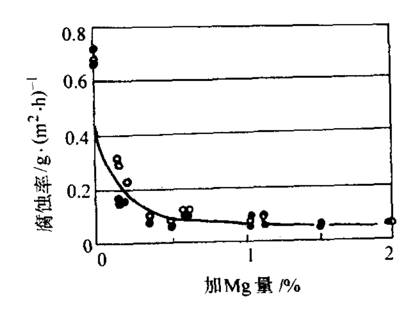


图 10.5-15 锌液中镁含量对镀层耐蚀性的影响

4.2 Zn-0.5% Mg 镀层钢板的性能

（1）耐蚀性

1）盐雾腐蚀试验结果 此种锌基合金镀层钢板的中性盐雾试验结果表明，在相同镀层重量下，其耐蚀性为传统镀



锌钢板的1.5~2倍（图10.5-16）。

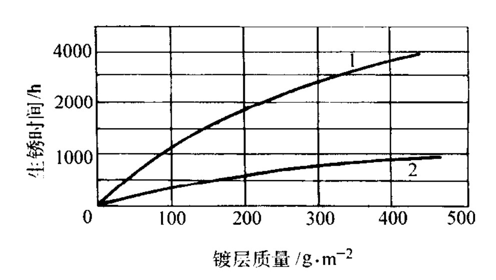


图10.5-16 Zn-0.5%Mg镀层钢板与镀锌板的盐雾试验结果
1—Zn-0.5%Mg镀层钢板；2—镀锌板

2）复合循环腐蚀试验结果　对此种镀层钢板和传统镀锌钢板进行循环腐蚀试验［（5%NaCl，35℃）2 h→干燥（60℃，30%RH）→湿热试验（50℃，95%RH）2 h］，结果示于图10.5-17。

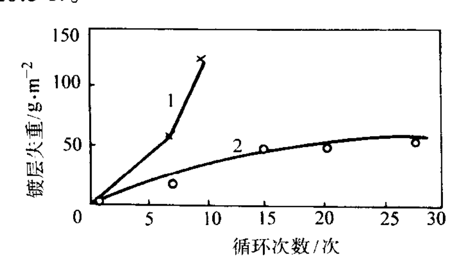


图10.5-17 Zn-0.5%Mg镀层钢板与镀锌板的循环腐蚀试验结果
1—普通镀锌钢板；2—Zn-0.5%Mg镀层钢板

对于较厚的镀层钢板，镀层钢板的切边部位的耐蚀性是很重要特性。为此，对厚镀层钢板的切边进行循环腐蚀试验（图10.5-18）。看出，Zn-0.5%Mg镀层的厚钢板（厚度：3.2 mm）切边处的红锈生成量很少，整个切边被白锈覆盖，而镀锌钢板的切边被大量红锈覆盖。

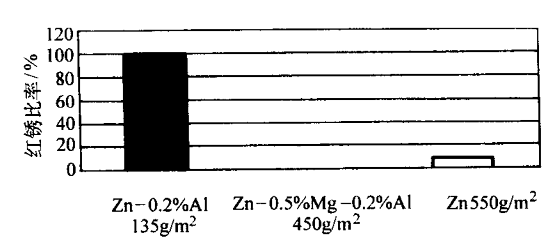


图10.5-18 循环腐蚀试验150次后切边部位的锈蚀状况
（钢板厚度：3.2 mm）

3）大气曝晒试验结果　对Zn-0.5%Mg镀层钢板和普通镀锌板进行加速大气曝晒试验（对试片表面喷洒5%NaCl水溶液，每周2次），结果示于图10.5-19。

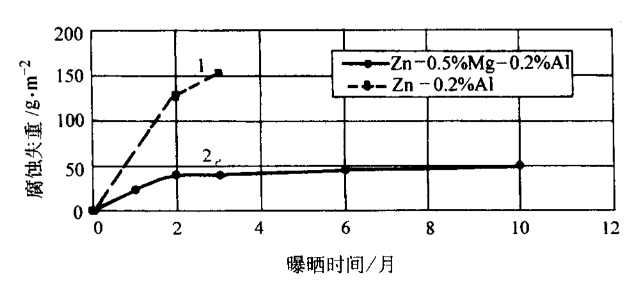


图10.5-19 两种镀层钢板加速大气曝晒试验结果
1—普通镀锌板；2—Zn-0.5%Mg镀层钢板

另外，在农村大气和海洋大气环境下进行3年大气曝晒（图10.5-20）及有海水喷溅的石化厂附近的苛刻环境下6个月的大气曝晒（图10.5-21）均显示出远优于镀锌钢板的耐蚀性。尤其在后一种苛刻环境下，几乎是镀锌板的4倍。

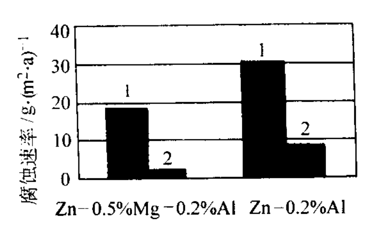


图10.5-20 两种镀层钢板的大气曝晒3年的结果
1—农村大气；2—海洋大气

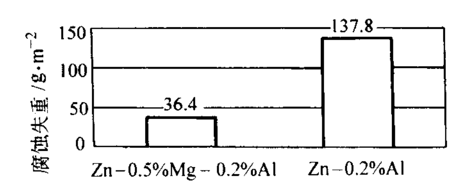


图10.5-21 在有海水喷溅的石化厂附近的大气曝晒6个月的结果

（2）加工性

用球冲试验和1T-2T弯曲试验评价了Zn-0.5%Mg镀层钢板的加工性。其结果与镀锌板相同。另外，Zn-0.5%Mg镀层表面硬度（HV=100）比镀锌层高（HV=65），其摩擦系数比镀锌板小（图10.5-22），在加工时滑动性好，因而此种钢板非常适用于加工成钢管，镀层表面不易产生划痕。

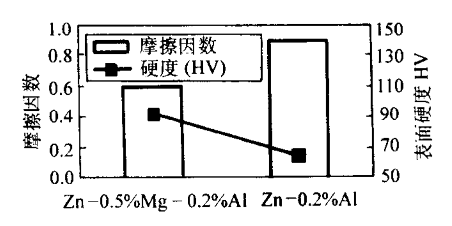


图10.5-22 Zn-0.5%Mg镀层钢板的表面特性

（3）涂装性

Zn-0.5%Mg镀层钢板进行铬酸盐钝化处理后表面涂漆试验表明，其涂装性与镀锌板相同。因此，在进行涂装时，原有对镀锌板的涂装设备和工艺条件无需改变。

4.3 Zn-0.5%Mg镀层钢板镀层的结构

用SEM-EPMA分析法对Zn-0.5%Mg镀层断面进行了研究，发现镀层中的镁主要集中于晶界和凹凸不平的树枝状结晶内。根据Zn-Mg二元系相图，在常温下，镁在锌中的溶解度下降。因此，可认为，上述的部位中镁含量的增多是由于熔融的锌在凝固过程中，镁在锌的结晶颗粒上优先析出所致。

另外，用离子减薄法将试样制成薄膜用透射电镜（TEM）进行观察发现，结晶边界和树枝状结晶中的镁和锌是以Mg_2Zn_{11}或$MgZn_2$金属间化合物形式存在的。这种显微组织可能是Zn-0.5%Mg镀层硬度比镀锌层高的原因。

4.4 腐蚀产物的组成和结构

（1）循环腐蚀试验的腐蚀产物

从循环腐蚀试验初期（循环5次）后，对Zn-0.5%Mg镀层钢板（镀层质量：135 g/m²）及镀锌钢板（135 g/m²）的



腐蚀产物表面特性的扫描电镜（SEM）观察发现，Zn-0.5%Mg镀层外观呈致密的细小结晶组织，而镀锌层的腐蚀产物呈疏松且粗大的结晶外貌。腐蚀产物的X-射线衍射分析表明，Zn-0.5%Mg镀层的腐蚀产物中锌的峰值强度比镀锌板高得多（图10.5-23）。这表示Zn-0.5%Mg镀层中仍有较厚的锌层，而镀锌层中的锌几乎完全消耗。

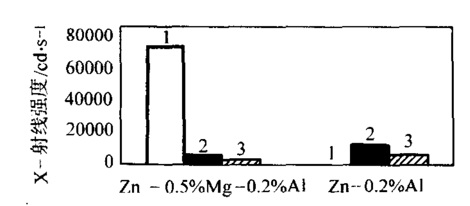


图10.5-23 循环腐蚀试验5次后残余的锌及腐蚀产物

1—Zn（101）；2—$ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$(003)；3—ZnO（100）

另外，在Zn-0.5%Mg镀层的腐蚀产物中，碱式氯化锌（$ZnCl_2 4Zn(OH)_2$）的比例大而氧化锌（ZnO）的比例小。两者的比值（$ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2/ZnO$）为4.5，而镀锌层的这一比值仅为1.7。

（2）加速大气曝晒腐蚀试验的腐蚀产物

对两种镀层加速大气腐蚀试验10个月的腐蚀产物的X-射线衍射分析表明，它与循环腐蚀试验结果非常相似。Zn-0.5%Mg镀层腐蚀产物中锌的峰值很高，这意味着，镀层中锌的残留量仍然很多，其碱式氯化锌的比率比氧化锌大。与此相反，镀锌层的锌及锌的腐蚀产物的峰值均很低，是因为试样表面大部分被红锈覆盖所致。而且几乎无锌的残留，其残存的白锈中ZnO的比率很高（图10.5-24）。

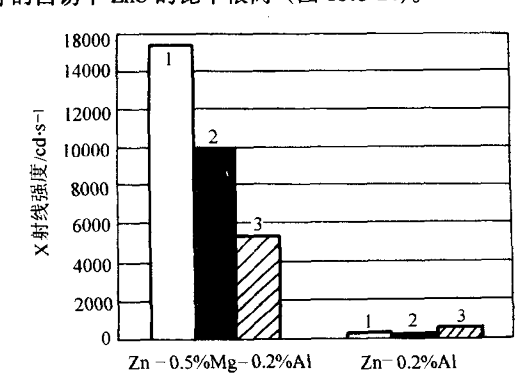


图10.5-24 加速大气腐蚀试验10个月后的腐蚀产物

1—Zn（101）；2—$ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$(003)；3—ZnO（100）

5 Zn-6%Al-3%Mg镀层钢板

由日新制钢公司开发的Zn-6%Al-3%Mg镀层钢板商品名为ZAM，于20世纪90年代末投入商业生产。这种镀层是迄今耐蚀性最佳的热浸镀层。

5.1 镀层成分的确定

在Zn-6%Al共晶组成的镀液中添加不同数量的镁，在模拟热镀锌生产线上镀层，对所得的各种镁含量的镀层钢板进行循环腐蚀试验，以镀层表面出现红锈面积达5%的循环次数评价其耐蚀性。结果表明，镁含量达3%时，镀层的腐蚀损失显著减少，循环腐蚀次数大幅度增加（图10.5-25、图10.5-26）。

从图10.5-25看出，当镀层的腐蚀损失达60 g/m² 时，各种镀层的循环腐蚀试验次数分别为：Zn-0.2%Al：10次；Zn-6%Al：25次；Zn-4.5%Al-0.1%Mg：30次；Zn-6%Al-0.1%Mg：35次；Zn-6%Al-1%Mg：50次；Zn-6%Al-2%Mg：90次；Zn-6%Al-3%Mg：180次（镀层质量均为90±5 g/m²）。由此可见，镁含量在3%的Zn-Al镀层的耐蚀性比普通镀锌层（Zn-0.2%Al）高约15~18倍。

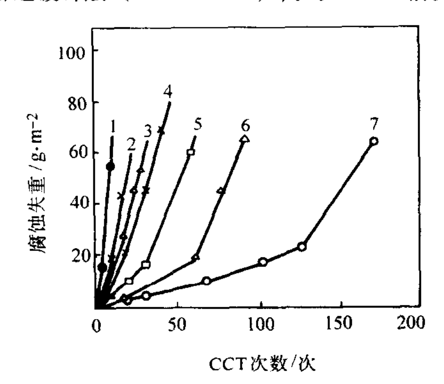


图10.5-25 镁含量不同的Zn-ZA镀层的复合循环腐蚀试验结果

1—Zn-0.2%Al；2—Zn-6%Al；3—Zn-4.5%Al-0.1%Mg；4—Zn-6%Al-0.1%Mg；5—Zn-6%Al-1%Mg；6—Zn-6%Al-2%Mg；7—Zn-6%Al-3%Mg

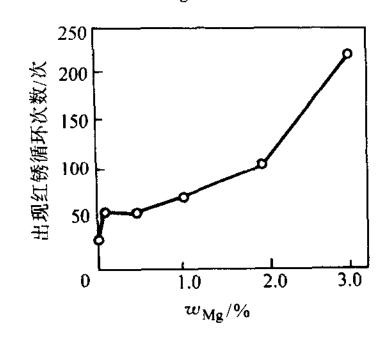


图10.5-26 镁含量不同的Zn-Al镀层产生红锈的循环腐蚀试验次数

5.2 Zn-6%Al-3%Mg镀层结构

对此高耐蚀镀层的显微组织的研究表明，在Zn-6%Al镀层中Zn/Al共晶组织为层状结构。但随着镁的加入，其共晶组织发生明显变化。当添加0.1%Mg时，此共晶组织变成颗粒状组织；当镁含量达0.2%~2%时，在Zn/Al共晶组织中析出$Zn/Al/Zn_2Mg$三元共晶体，并随镁含量的提高，其析出量增多。当镁含量达3%时，镀层的组织就变成$Zn/Al/Zn_2Mg$三元共晶体为主的结构。镁在镀层中的分布更加均匀，而含镁较低的Zn-6%Al-2%Mg镀层除此三元共晶体外，还有大量的Zn/Al二元共晶体存在。

5.3 对Zn-6%Al-3%Mg镀层耐蚀性的评价

为寻求此高耐蚀性镀层的耐蚀机理，对典型的三种镀层（Zn-0.2%Al、Zn-4.5%Al-0.1%Mg和Zn-6%Al-3%Mg）进行了大气曝晒试验，并研究其腐蚀产物。大气曝晒地点选在农村和苛刻的海洋大气条件的地区进行，时间为5年。全部试样均取自工业生产线的产品。

1）镀层腐蚀状况　对曝晒5年的各种镀层在低倍数（500×）下观察看出，在农村环境下，Zn-0.2%Al和Zn-4.5%Al-0.1%Mg镀层局部已经腐蚀到钢基体。Zn-6%Al-3%Mg镀层腐蚀轻微，其表面均匀覆盖一层腐蚀产物，厚度约为1 μm。在海洋环境下，Zn-0.2%Al镀层几乎全部腐蚀，表面覆盖厚薄不均的腐蚀产物层。Zn-4.5%Al-0.1%Mg镀层尚有少量残余的锌层，部分镀层已全部腐蚀到钢基体，局部的腐蚀产物隆起。Zn-6%Al-3%Mg镀层厚度损



失不大于5 μm，局部镀层厚度损失1/2。腐蚀产物几乎无隆起现象。

2）腐蚀产物分析　对农村大气环境下曝晒的镀层腐蚀产物的电子探针（EPMA）分析表明，Zn-4.5%Al-0.1%Mg镀层生成的是以Zn、S、O为主的含Mg的腐蚀产物。Zn-6%Al-3%Mg镀层的腐蚀产物中Zn、Al、Mg、S、O元素几乎均匀分布于腐蚀产物中。表10.5-14列出农村大气环境下曝晒1年、5年和10年后腐蚀产物的XRD分析结果。

表10.5-14　农村大气环境下三种镀层钢板曝晒试验的腐蚀产物

镀层	曝晒1年	曝晒5年	曝晒10年
Zn-0.2%Al	$Zn_4CO_3(OH)_6\cdot H_2O$	$Zn_4CO_3(OH)_6\cdot H_2O$ ZnO	$Zn_4CO_3(OH)_6\cdot H_2O$ ZnO
Zn-4.5%Al-0.1%Mg	无	$Zn_4CO_3(OH)_6\cdot H_2O$ —	$Zn_4CO_3(OH)_6\cdot H_2O$ $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3\cdot 4H_2O$
Zn-6%Al-3%Mg	无	$Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3\cdot 4H_2O$	—

Zn-0.2%Al镀层曝晒一年就形成了碱式碳酸锌，继续曝晒到5年，在腐蚀产物中测出了ZnO。Zn-4.5%Al-0.1%Mg镀层曝晒5年出现了碱式碳酸锌，10年时出现碱式碳酸锌铝。Zn-6%Al-3%Mg镀层曝晒5年出现碱式碳酸锌铝。

在农村大气环境下，锌的腐蚀产物生成反应按如下反应依次进行：

$$Zn^{2+}+2H_2O \longrightarrow \text{非晶态}\ Zn(OH)_2+2H^+ \quad (10.5\text{-}1)$$

$$\text{非晶态}\ Zn(OH)_2 \longrightarrow ZnO+H_2O \quad (10.5\text{-}2)$$

$$\text{非晶态}\ 4Zn(OH)_2+CO_2 \longrightarrow Zn_4CO_3(OH)_6\cdot H_2O \quad (10.5\text{-}3)$$

即锌优先腐蚀形成非晶态氢氧化锌式（10.5-1）；然后因脱水反应，非晶态氢氧化锌转变为氧化锌式（10.5-2）与大气中CO_2反应形成碱式碳酸锌式（10.5-3）。

由表10.5-14看出，Zn-6%Al-3%Mg镀层曝晒5年就出现碱式碳酸锌铝，而Zn-4.5%-0.1%Mg镀层曝晒10年才形成碱式碳酸锌铝，Zn-0.2%Al镀层完全不出现此种腐蚀产物。由此可见，Zn-6%Al-3%Mg镀层的极好耐蚀性与碱式碳酸锌铝出现的时间有关。

对海洋大气环境下曝晒5年的EPMA分析表明，Zn-4.5%Al-0.1%Mg镀层的腐蚀产物由Zn、Al、S、Cl、O构成，其中Al集中于Zn-Al共晶体部位。在其腐蚀产物隆起的部位，Zn和O量较多。而Zn-6%Al-3%Mg镀层的腐蚀产物由Zn、Al、Mg、S、Cl、O构成，它们在腐蚀产物中分布非常均匀。

从海洋大气环境下曝晒1年和5年腐蚀产物的XRD分析表明，Zn-0.2%Al镀层曝晒1年就出现了碱式碳酸锌、碱式氯化锌（$Zn_5(OH)_8Cl_2\cdot H_2O$）和氧化锌。曝晒5年后，氧化锌和碱式碳酸锌增多，而碱式氯化锌减少。Zn-4.5%Al-0.1%Mg镀层曝晒1年时，有碱式氯化锌形成，曝晒5年就消失了。然而碱式碳酸锌铝增多，并有碱式碳酸锌和氧化锌形成。Zn-6%Al-3%Mg镀层曝晒一年就形成了碱式碳酸锌铝，曝晒5年后，其量进一步增多。其碱式碳酸锌在曝晒5年后一直稳定存在，无氧化锌形成，而碱式碳酸锌也很少（图10.5-27）。

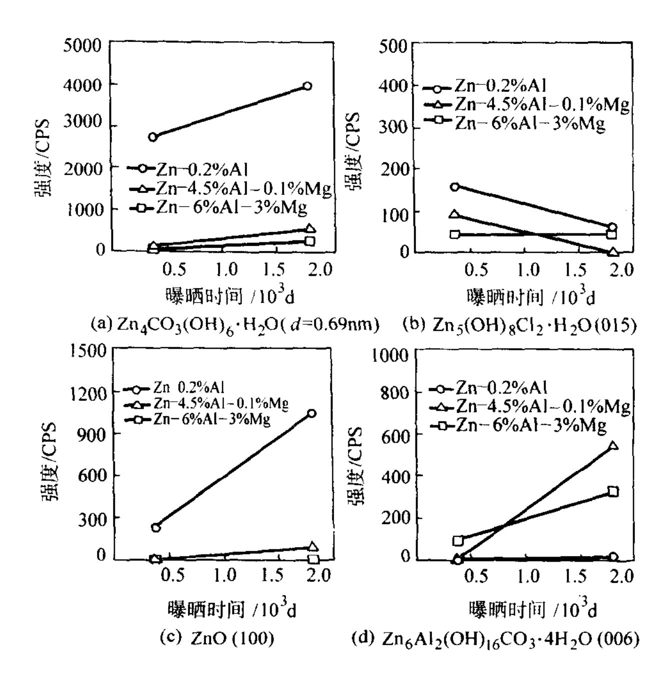


图10.5-27　苛刻海洋大气环境下，各镀层腐蚀产物的XRD强度变化

由以上分析可知，海洋大气环境下，Zn-0.6%Al-3%Mg镀层钢板在曝晒初期就形成对腐蚀有很大抑制作用的碱式氯化锌，以后它一直稳定地存在。而且与农村大气环境下一样，比Zn-4.5%Al-0.1%Mg镀层钢板早得多就形成了碱式碳酸锌铝。这些腐蚀产物的形成是Zn-6%Al-3%Mg镀层耐蚀性大大提高的原因。

6　Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si镀层钢板

新日铁最新开发的多元的Zn-Al-Mg镀层钢板的商品名为"Super Dyma"。同样具有优异的耐蚀性，并兼有良好的涂装性和耐变黑性。

6.1　镀层组成的确定

采用模拟热浸镀装置，研究了铝含量从5%~11%，镁含量在0%~3%，硅含量在0%~2%各种组成的锌合金对铝镇静钢板（0.8 mm）热镀层在盐雾腐蚀下的耐蚀性，并按其耐蚀性确定最佳的镀层组成。

从盐雾试验500 h后镀层中铝含量对Zn-X%Al-3%Mg镀层腐蚀失重的影响（图10.5-28）看出，随铝含量的提高，腐蚀失重逐渐减小，11%Al时达到最低。

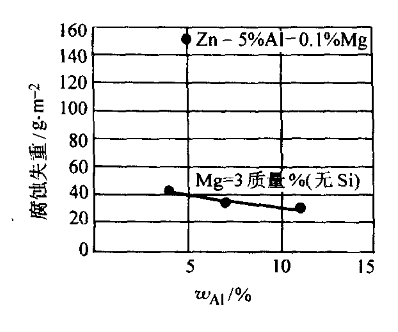


图10.5-28　铝含量对Zn-X%Al-3%Mg镀层耐蚀性的影响（盐雾试验500 h）

从盐雾试验500 h后镀层中镁含量对Zn-11%Al-X%Mg镀层腐蚀失重的影响（图10.5-29）看出，随镀层中镁含量的



提高，腐蚀失重明显下降，镁含量在3%时最小。

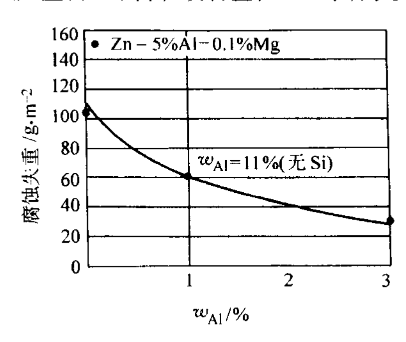


图 10.5-29 镁含量对 Zn－11%Al－X%Mg 镀层耐蚀性的影响

从盐雾试验500 h后镀层中硅含量对 Zn-11%Al-3%Mg 镀层腐蚀失重的影响（图 10.5-30）看出，加硅的比不加硅的耐蚀性更好。

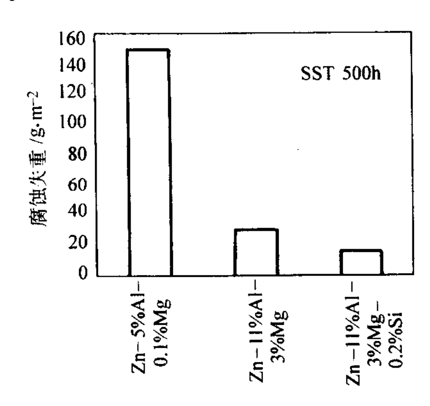


图 10.5-30 硅对 Zn－11%Al－3%Mg 镀层腐蚀失重的影响

根据以上镀层组成的试验结果，耐蚀性最佳的镀层组成为：Zn－11%Al－3%Mg－0.2%Si。

6.2 Zn－11%Al－3%Mg－0.2%Si 镀层钢板的耐蚀性

盐雾试验 2 000 h后观察出现红锈的面积比率（图 10.5-31），结果是新开发镀层盐雾试验 2 000 h未出现红锈，而 Zn－5%Al－0.1%Mg 镀层在 500 h出现红锈，2 000 h时红锈面积达 60%。

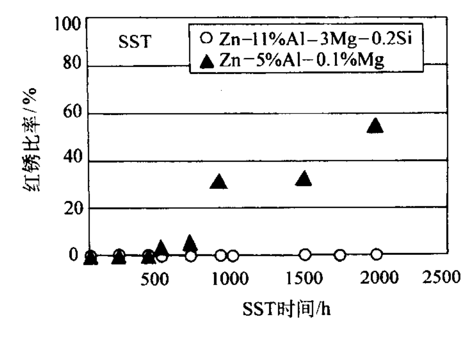


图 10.5-31 两种镀层钢板盐雾试验 2 000 h 锈蚀率比较

循环腐蚀试验 150 次后，新镀层仍无红锈出现而 Zn－5%Al－0.1%Mg 镀层在循环 60 次出现红锈，150 次时红锈达到 100%（图 10.5-32）。

另外，二种镀层钢板弯曲 90°的盐雾试验 2 000 h 和循环腐蚀试验 90 次后，新镀层钢板均无红锈出现，而 Zn－5%Al－0.1%Mg 镀层钢板全部产生红锈。

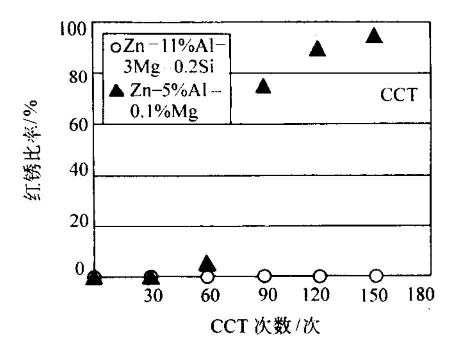


图 10.5-32 两种镀层钢板循环腐蚀试验 150 次锈蚀率比较

在农村大气和苛刻海洋大气环境下进行了大气曝晒试验（图 10.5-33 和图 10.5-34）。

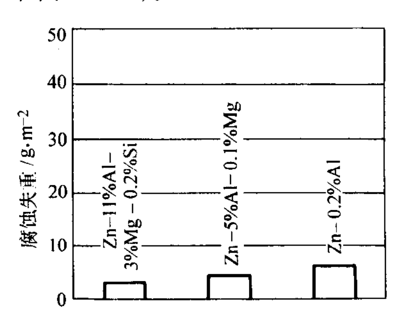


图 10.5-33 在农村大气环境下曝晒 6 个月的腐蚀失重

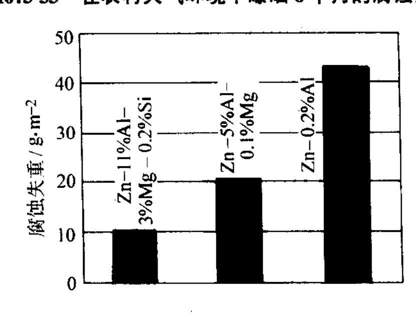


图 10.5-34 在苛刻海洋大气环境下曝晒 1 年的腐蚀失重

在农村大气环境下曝晒仅 6 个月，但仍可看出 Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si 镀层钢板比 Zn－5%Al－0.1%Mg 镀层钢板更加耐蚀。海洋大气环境下，此新镀层的腐蚀失重仅为 Zn－5%Al－0.1%Mg 镀层的 1/2。

此外，此新开发镀层的耐变黑性及涂装也均明显优于 Zn－5%Al－0.1%Mg 镀层。

7 特殊用途的锌基合金镀层

7.1 热镀 Zn－Ni 及 Zn－Ni－Sn－Bi 镀层

对于硅含量在一定范围的低碳钢以分批的间歇方式热镀锌时，由于锌液与钢的反应剧烈，所得镀层过厚且疏松。镀层呈暗灰色，无光泽。金相观察表明，其合金层组织颇似无硅钢在 500℃下热镀锌层组织。含硅钢热镀锌合金层厚度与钢中硅含量的关系见第 2 章图 10.2-6。

解决含硅钢热锌常用的方法是在锌液添加少量镍，以减缓锌液与钢的反应速度。此法被称为 Technigalva 法。

对硅含量 0.06%的活性钢在含 0.01%Ni 的锌液中 450℃下镀锌所得镀层断面的金相观察表明，其合金层中各种相层按正常顺序排列，且相层均为连续而致密的。显然，这种排列整齐的合金层结构只有在反应速度缓慢的条件下才能形成。这说明，镍有阻碍锌液与钢反应的能力（图 10.5-35）。



显然，随锌液中镍含量的提高，合金层厚度减薄。当镍含量达 0.05%时，合金层厚度几乎达到无硅钢的水平。然而，钢中硅含量在 0.2%以上，则镍的作用消失。

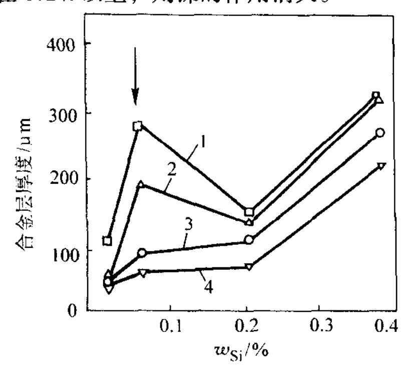


图 10.5-35　锌液中镍含量对含硅钢合金层厚度的影响

(450℃，浸镀 5 min)

1—0.00% Ni；2—0.002% Ni；3—0.010% Ni；4—0.05% Ni

镍在含硅钢热镀锌过程中的作用机理目前尚不甚明了。一些研究者观察发现，在 ζ 相柱状晶的端部有 Fe－Zn－Ni 三元化合物形成，它可能对 Fe－Zn 的反应和扩散起阻挡作用。也有人认为；钢中的硅与镍反应，形成了硅化镍（Ni-Si)，从而消耗了钢中的硅，于是减轻了硅在热镀锌时的不利影响。还有一些研究者认为，镀锌时镍原子进入了 ζ 相的晶格中，从而降低了铁与锌的反应和扩散速度。实践证明，镍对含硅达 0.4%以上的活性钢热镀锌却无效果。对此目前尚无法解释。

近年来，Pankert 等人提出一种组成较为复杂的 Zn-Ni-Sn-Bi 合金用于含硅钢的热镀锌，其效果更加明显且稳定。这种锌合金实质上是在前述的 Technigalva 合金中添加少量锡和铋。其具体组成为：Zn－0.05% Ni－1.8% Sn－0.5% Bi。商品名为 Galveco。迄今在欧洲一些国家已有 40 余锌锅采用了此种锌合金对硅镇静钢热镀锌，并与 Technigalva 合金相比取得了如下的效果。

1）降低了总的锌耗　用 Gelveco 合金镀锌可减小锌层厚度，减少锌渣生成量（约降低 50%），锌灰带走的锌液以及改善锌液的回流。表 10.5-15 列出各种含硅钢用 Galveco 合金热镀锌时，工件带走锌液量的下降比率（与 Technigalva 相比)。

表 10.5-15　用 Galveco 合金镀锌时工件带走锌液下降比率

含　硅　钢	Galveco（Sn + Bi = 2.3%）	Galveco（Sn + Bi = 1.3）
含硅 < 0.04%	+ 10% ～ + 15%	+ 0% ～ + 5%
反应性钢（0.04% ～ 0.14% Si）	－ 40%	—
含硅 0.15% ～ 0.25%	－ 30%	－ 20% ～ － 25%
含硅 > 0.30%	－ 30% ～ － 40%	—
铸铁	－ 25%	—

2）镀层表面光洁，减轻了镀后的精整工作。由于锌液的流动性改善，镀层表面及尾部无结瘤现象，大大减轻了精整操作，可降低精整操作劳动成本达 25%。

3）镀层外观进一步改善　由于此合金的流动性和浸润性俱佳，减少了镀锌层的表面缺陷，使不合格的镀锌件回镀率下降约 10%。

4）镀锌能耗降低　此合金的热镀温度比以前的 Techingalva 合金降低 10℃（由 450℃降到 440℃)，从而可将能耗下降约 2%。

5）减少捞渣时间　由于 Galveco 合金热镀时，产生的锌渣（底渣）量少，捞渣时间间隔可从每天捞渣延长到几天捞渣一次。从而减少了非生产时间，提高了生产率。

7.2　热镀 Zn-Bi 合金镀层

众所周知，在间歇分批式钢结构件热镀锌时，在结构件的螺栓孔、复合结构件的接缝处以及在结构件的棱角及尾部，一般都有过量的锌液不能自行流出，凝固后结成锌瘤或堵住孔眼。这给以后安装与施工造成困难且浪费锌。为解决此问题，曾研究在锌中添加少量 Bi，取得了良好效果。研究表明，过量锌液的排出（回流）与锌液的粘度和表面张力有关。一般情况下，添加合金元素对锌液粘度的影响小，而对其表面张力的影响大。试验用试样为螺栓与垫圈紧固件，其间的缝隙间距为 2.5 mm。经四种锌液浸锌后，镀件的增重与锌液的组成示于图 10.5-36。四种锌液的表面张力测定结果示于图 10.5-37（其中 SHG 和 PWG 分别代表特级锌和 1 号锌)。从图看出，在此两种牌号的锌中添加铋均有一定效果，而且加铋后表面张力均有下降。

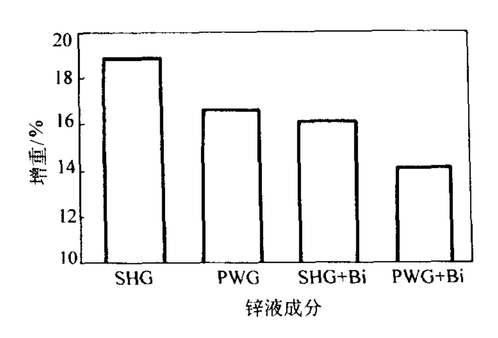


图 10.5-36　锌中加铋与不加铋螺栓试样的镀锌增重

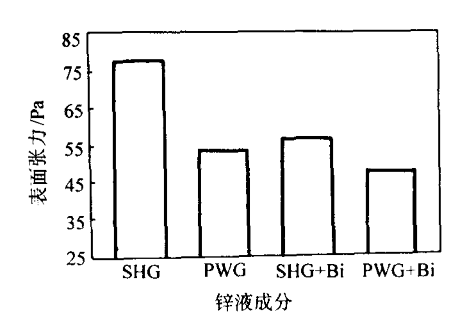


图 10.5-37　加铋与未加铋锌液的表面张力

另外，将 Bi 与 Pb 同时加入锌液，则 Pb 可起到 Bi 的“储存库”的作用。试验表明，Bi 在 Pb 中的溶解量是在锌中溶解量的 70 倍。当锌液 Bi 消耗时，Bi 可从 Pb 中析出，使锌液中 Bi 量相对稳定。

此外，锌液中加 Bi 附带的好处是 Bi 对锌锅有保护作用，它可在锅壁上形成金属间化合物保护层，从而延长锌锅的使用寿命，并可减少锌渣的生成量。同时，Bi 对镀锌层的结构、附着性、钝化及耐白锈性、涂装性等均无不利影响。

为期两年的工业试生产表明，加铋对降低锌渣生成量有利，但对锌灰和熔剂渣生成量，不同厂家的结果不同（表 10.5-16)。

此种合金的商品名为“Galva Flow”，其中铋的添加量在 0.5%以下。1997 年欧洲和北美已有 21 个用户注册使用。



表 10.5-16　三个厂家对钢结构件热镀 Zn－Bi 合金的技术经济数据

公司代号	工艺	锅长/m	合金镀液	投产时间	工件镀锌量变化/%	锌灰生成量变化/%	锌渣生成量变化/%	熔剂渣生成量变化/%	总锌耗变化/%
1#	湿法	3.7	SHG＋Bi	1995年10月	－12	＋5	－11	＋7	－9
2#	干法	7.7 4.0	PWG＋Bi PWG＋Bi	1995年4月 1995年6月	— —	— —	— —	— —	－13 －14
3#	干法	10.8	PWG＋Bi	1996年7月	－10	＋40	－25	—	—

编写：刘邦津（钢铁研究总院）

第 6 章　热镀铅锡和锌锡合金

1　热镀铅锡合金镀层钢板

1.1　铅锡合金镀层结构

铅铁二元系在固态和液态下均不能相互溶解，仅在高温（1 600℃以上）下才发生溶解作用，但不形成金属间化合物（图 10.6-1）。

由 Fe-Pb 二元系相图看出，在 327℃以下，形成单独的固态金属，在 327～1 528℃之间的宽广温度范围内，两者均不发生作用。因此，在钢材热镀铅时，必须借助一些既与铅作用又与铁作用的第三元素才能形成镀层。实践证明，锡和锑是理想的第三元素，它们能与铁形成 $FeSn_2$ 和 $FeSb_2$ 合金。这样就可利用含有一定量的锡和锑的铅合金进行钢材热镀铅。

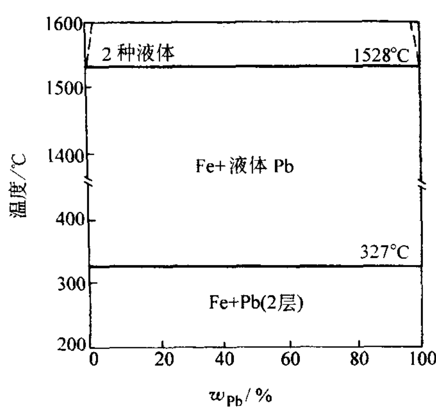


图 10.6-1　Fe-Pb 二元系状态图

对镀铅锡合金层的电子探针分析表明，在铅锡共晶合金中分散着大小不等的颗粒状金属锡。在钢板与镀层的界面上通常约有 0.5 g/m² $FeSn_2$ 合金的极薄的层。钢板上的镀铅层主要依赖此 $FeSn_2$ 薄层才得以附着。

1.2　铅锡合金镀层钢板的性能

（1）耐蚀性

钢材的热镀铅层具有优异的耐化学药品的腐蚀性和耐汽油的腐蚀性（表 10.6-1 和表 10.6-2）。镀铅钢板在化学药品中的耐蚀性明显优于镀锌及镀铝钢板，仅对硝酸和醋酸的耐蚀较差。

表 10.6-1　三种镀层钢板化学药品腐蚀试验结果 g/dm²

化学药品	镀铅层	镀铝层	镀锌层
5% H_2SO_4	0.08	2.8	8.0
5% HCl	0.32	12.0	9.0
5% HNO_3	59.00	45.0	60.0
5% NaOH	0.08	2.0	0.32
5% NH_4OH	0.05	0.4	0.11
5% Na_2CO_3	0.10	1.0	0.01
5% NaCl	0.04	0.004	0.05
5% Na_3PO_4	0.10	1.2	0.30

注：表中数据为 40℃在各药品中浸泡 24 h 的溶解量。

表 10.6-2　两种镀层钢板的耐汽油腐蚀性试验结果

试验用镀层钢板	试验结果		
	油箱底部	油箱侧壁	汽油状况
镀铅钢板	无变化	无变化	无变化
镀锌钢板	95% W	70% W	变色

注：1. 振动试验方法：取 10 mL 汽油与 0.5 mL 水混合放于密封箱中，在振动试验机上振动 300 h，静置 600 h。观察箱内壁腐蚀状况及汽油颜色变化。
2. W 代表白锈。

此外，镀铅钢板的耐盐雾腐蚀性也优于镀锌钢板（表 10.6-3）。

表 10.6-3　几种镀层钢板的盐雾试验结果比较

试验用镀层钢板	盐雾试验时间/h			
	6	24	72	168
镀铅钢板（镀层重量：90 g/m²）	0	1 点	1%	3%
镀铅钢板（艾式杯突试验，6 mm）	3 点①	1%	10%	15%
镀铅钢板（180°弯曲试验后）	5%②	10%	10%	15%
镀锌钢板	60% W③	100% W	100% W	30%
镀锡钢板	3%	50%	100%	100%
镀铅钢板（镀层重量：50 g/m²）	0	0	5 点	3%
镀铅钢板（蜜胺树脂涂装）	0	0	0	1～3 mm④
镀锌钢板（蜜胺树脂涂装）	0	0	10～15 mm	30～30 mm

① 代表锈点数。
② 代表出现红锈的面积比率。
③ W 代表白锈面积比率。
④ 代表划线处涂漆膜剥落宽度。

（2）涂装性

镀铅钢板具有十分良好的涂装性，这是其他镀层无法比拟的。它不需要涂装前处理就可获得良好的附着性。在涂装前仅需将表面的防锈润滑油清洗掉便可进行涂装。这可能与镀铅层的耐腐蚀性强，难于引起涂膜底部铅的腐蚀有关。镀铅钢板涂装附着性及涂装后的耐蚀性分别列于表 10.6-4 和表 10.6-5。

表 10.6-4　两种镀层钢板涂装附着性比较

镀层钢板类别	棋盘格试验①	划线试验②	艾氏杯突试验/mm③
镀铅钢板	85	20	8.6
镀锌钢板	12.5	14.5	7.6

① 100 为满分。
② 20 为满分。
③ 涂装膜层剥落时的深度。



表 10.6-5 二种镀层钢板涂装后的耐蚀性比较

镀层钢板类别	盐雾试验时间/d				
	1	3	7	14	21
镀铅钢板	0	0	1~5	1~5	1~5①
镀锌钢板	0	13~15	25~27	全面剥离	全面剥离

① 从划线处起剥离的宽度/mm。

(3) 焊接性及加工性

镀铅钢板具有良好的焊接性，特别是其钎焊性。这是因为其镀层成分与钎焊料成分接近。此外，它与冷轧钢板一样，可进行缝焊、点焊等电阻焊接，其焊接电流范围宽，电极消耗小。

镀铅钢板由于铅层本身具有润滑性，其深冲性好，与冷轧钢板接近，优于其他镀层钢板。因此，十分适用于变形苛刻的汽油箱及石油炉的燃料箱。

1.3 镀铅钢板的用途

热镀铅层可施加于纯铁、铸铁、碳钢、铜及铜合金、镍及镍合金等金属的板、管及结构件上。然而，由于铅有环境污染问题，使其应用范围受到了极大的限制。目前主要用于钢板上。其主要用途如下。

1）交通运输业　汽车、船舶、拖拉机等交通工具的燃料箱、散热器部件、阀罩、油过滤器、空气过滤器等。

2）电气行业　收音机、收录机、电视机及其他电器仪表的底盘等。

3）建筑行业　各种建筑物的屋顶板、挡水板、落水沟和管、防火门等。

4）其他用途　五金工具、化学药品容器及储槽、电解槽、蓄电池部件等。

2 热镀锡锌合金镀层钢板

由于铅对人体有害，近年来，开发出一种性能与铅锡镀层相接近的锡锌镀层。此种镀层也采用熔剂法在钢板上施镀。通过不同组成配方的研究，得出了最佳的镀层组成为 Sn-(8±1)%Zn (图 10.6-2)。其中，锌添加量过高，则镀层中过量的锌形成粗大的结晶颗粒而易于优先腐蚀，锌量过低，则对镀层的漏铁点及切边无电化学保护作用。

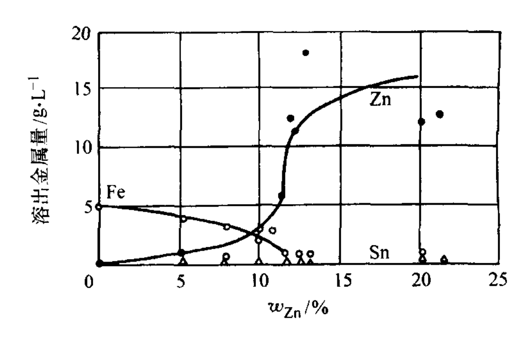


图 10.6-2 汽油腐蚀试验时，锡锌镀层中各种金属溶解量与镀层锌含量的关系

对此种组成的锡锌镀层钢板模拟汽油箱的使用条件，进行了各项性能的试验与评价。

2.1 耐蚀性试验

1）内表面镀层的耐汽油腐蚀性　由于汽油在长期放置时，会因氧化而变质，产生甲酸和乙酸等腐蚀性物质，从而引起燃料箱内壁的剧烈腐蚀。此种氧化分解的汽油称为劣化汽油。

腐蚀试验用的腐蚀介质是标准汽油与劣化汽油和水构成的液体。调整其水相中两种有机酸的浓度，配制成两种腐蚀液：A液（甲酸质量分数 100×10^{-6}，乙酸质量分数 200×10^{-6} 和盐的质量分数 100×10^{-6}）；B液（甲酸质量分数 $1\,000\times10^{-6}$，乙酸质量分数 $2\,000\times10^{-6}$ 和盐质量分数 100×10^{-6}）。将腐蚀液密封在由此镀层钢板制成的容器内，在45℃恒温条件下静置4周。然后，测量容器内壁镀层的腐蚀深度及镀层金属的溶解量。其结果示于图 10.6-3 和图 10.6-4。

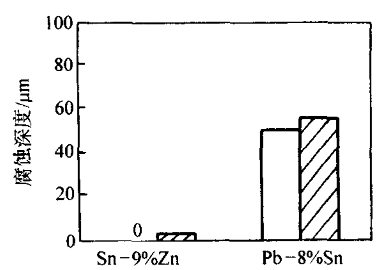


图 10.6-3 汽油腐蚀试验的镀层腐蚀深度比较

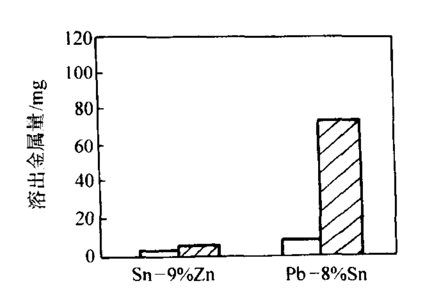


图 10.6-4 汽油腐蚀试验的各镀层溶解量比较

由图看出，锡锌镀层对两种腐蚀液显示出相同的腐蚀倾向，而且锡锌镀层的耐蚀性远比铅锡镀层好得多。

2）外表面的耐蚀性　由于汽车用汽油箱大多安装在车体下部，外部的条件差。试验是在锡锌镀层钢板涂漆后，将其浸泡在55℃的盐水中共10天，然后测定漆膜附着性。其结果列于表 10.6-6。从表看出，锡锌镀层表面的漆膜附着性良好，与铅锡镀层相似。

表 10.6-6 涂漆后漆膜附着性和耐蚀性

镀层类别	漆膜附着性		划线处漆膜的剥离宽度/mm
	第一次漆膜	第二次漆膜	
Sn-9%Zn	完好	完好	3.0
Pb-8%Sn	完好	完好	1.8

2.2 冲压成形性试验

采用 Bouden 法测定两种镀层的摩擦系数（荷重：0.98 N，钢球直径：20 mm，操作速度：0.5 m/min），用以评价冲压时镀层钢板表面润滑性。测定结果是：Sn-9%Zn 镀层的摩擦系数（0.19）远低于 Pb-8%Sn 镀层（0.57）。这表示Sn-Zn 镀层更有利于其冲压成形性。

另外，采用艾氏杯突法测定其极限冲压比，用以评价其深冲性。结果表明，两种镀层钢板的冲压比均为 3.2。这一结果说明，它们具有相同的深冲性。

对实际冲压成形的镀层外观的观察发现，镀层完好无损，未出现任何加工缺陷，显示出良好的附着性。



2.3　焊接性试验

利用现有钎焊 Pb-Sn 镀层钢板的方法，对此 Sn-Zn 镀层钢板进行钎焊试验。结果表明，可得到与 Pb-Sn 镀层钢板相同的焊接强度和气密性。此外，其点焊性与缝焊性也均接近于 Pb-Sn 镀层钢板。

从以上的测试结果看出，新开发的锡锌合金镀层钢板的性能完全满足汽车油箱的使用条件，并且仍可用原有的熔剂法热镀铅生产线进行生产，而不需增加新的投资。此外，原有制造燃料箱的加工设备也无需改变。

编写：刘邦津（钢铁研究总院）



第 7 章　热浸镀层的选用原则及应用实例

热浸镀层均为熔点较低的金属或其合金，例如锌、铝、铅、锡及其合金等。这些镀层已大量用于钢材表面防护，在国民经济各部门广泛使用。在对钢材进行防护设计时，选用何种热浸镀层的主要依据是使用介质的腐蚀性、镀层金属或合金对钢基体的防护性、镀层对钢材使用性能的影响、镀层的表观特性及镀层金属和生产工艺的经济性等。

1　使用介质的腐蚀性

钢材在一定的介质中使用时，会受到介质的作用而发生腐蚀。在大气条件下使用时，必须考虑大气的类型。通常，工气大气（含有较多 SO_2、CO_2、NO_2 等）和海洋大气（含有较多盐分）的腐蚀性较强，潮湿大气次之，而干旱环境的腐蚀性最小。从前述的各种热浸镀层的性能得知，对于重腐蚀性的大气条件，宜选用纯铝或以铝为主的锌－铝合金镀层，而对于腐蚀性较强的大气条件，应选用镀锌或以锌为主的锌－铝合金镀层。此外，热浸镀层也被用于化学药品和食品的包装，其腐蚀性尤甚。对于此种介质多选热镀铅－锡镀层和热镀锡镀层。在高温的腐蚀介质中使用时，特别是含有无机硫化物或有机硫化物的高温介质，选用热浸镀纯铝或铝—硅合金镀层是最适宜的。

2　热浸镀层对钢材的防护性

不同镀层对钢基体的保护，均基于其腐蚀产物的特性（致密性、附着性和稳定性）和镀层自身对钢基体的电化学特性。如果镀层在该介质中形成的腐蚀产物的化学稳定性好，致密性高且与镀层的附着牢固，则其对基体的防护性优异，可阻档腐蚀介质的渗透。此外，镀层金属在该介质中，在与基体构成微电池时的电极电位特性也对其防护性起重要作用。一般情况下，应选择其镀层金属的电位比钢基体更负的金属，而在其腐蚀过程中，镀层成为阳极，从而可对钢基体产生牺牲性保护作用，同时要考虑其电位差不宜过大。

3　镀层对钢材使用性能的影响

镀层钢板和钢丝一般均经成形加工、焊接及涂装后使用。因此在选择镀层时，除考虑镀层的耐蚀性外，还必须考虑在其加工成形过程中镀层的破坏行为、镀层的焊接性及涂装性。使用性能最苛刻的镀层钢材莫过于汽车用车体的面板。经多年的实际应用和材料开发的进步，迄今认为用作汽车面板的最合适材料为 IF 钢合金化镀锌钢板。为满足汽车面板使用性能的要求，对 IF 钢合金化镀锌板镀层的相结构和铁含量已有严格的规定。

尽管如此，但由于汽车运行的环境复杂，汽车面板除受腐蚀和振动外，还受路况条件的影响。因此，对汽车面板材料的选择应该综合考虑各种因素。

4　镀层的表观特性

热浸镀层是钢基体浸于熔融金属或合金中，经过反应和扩散形成合金层后并在其上黏附一层液态金属或合金冷却凝固形成的。镀层的表面状况也是选择镀层的重要条件之一。一般情况下，热镀锌层及锌合金镀层（例如 Zn－5% Al 镀层）的光泽性强，但在空气中存放 1～2 年就会失去光泽，变成暗灰色外观。镀铝层的光泽性比镀锌层稍差，但其耐久性强，能较长时期保持其光泽的外观。

镀层的颜色也是其表观特征之一。通常失去光泽后的镀锌层及锌合金层呈浅灰色，而镀铝层及铝合金层呈银灰色，镀铅层呈暗灰色。

镀层的结晶花纹也是热浸镀层的特征之一。其中，热镀锌层的结晶花纹尤为明显。

5　镀层金属及热镀工艺的经济性

镀层金属或合金有价格上的差异。热镀工艺上要考虑热能的消耗（热镀温度）、镀层金属的氧化及成渣的损失、工艺过程的复杂性、设备的投资、三废的治理等，对其进行综合分析，最后确定采用的镀层及实施工艺。

6　应用实例

拟以汽车面板合金化镀层的选择作为实例说明如下。

如前所述，用于汽车车体面板的镀层钢板应选择最佳的合金层相结构和铁含量的 IF 钢合金化镀锌板，也就是其镀层以 δ_1 相为主要相，平均铁含量在 10%左右的合金化镀锌板。这种合金化镀锌板在冲压成形时，具有良好的耐粉化性和耐剥离性，同时兼有好的焊接性、涂装性和耐蚀性。

然而，实际装车运行时发现，这样的镀层结构抗沙粒的铲削性差。在汽车的前端及前后车轮间车门的下部，由于行车时负压的作用及车轮溅起的泥沙，易于被扬起的泥沙铲削，以致发生镀层剥落，钢基体外露而锈蚀，甚至穿孔。

对涂装后的四种镀层钢板（表 10.7-1）进行空气喷射石块的撞击试验表明，由 δ_1 相构成的合金化镀锌板（GA）的耐砂石铲削性最差，而电镀锌（EG）和热镀锌（G1）最好（图 10.7-1）。

表 10.7-1　试验用钢板

镀层	镀 层 钢 板	镀层重量 /(g/m²)		相组成	厚度 /mm
EG	电镀锌钢板		60	Zn	0.65
G1	热镀锌钢板		60	Zn	0.70
GA	合金化镀锌板		60	Zn－11.5%Fe	0.75
GA－M	双层合金化镀锌板	底层	60	Zn－11.5%Fe	0.75
		顶层	4	Fe－15%Zn	
CR	冷轧钢板				0.75

这是因为以 δ_1 相构成的合金化镀锌板镀层中的 δ_1 相硬度大，因而其脆性也大，在高速砂粒的撞击下，对撞击能的吸收能力小，容易被铲削而剥落（表 10.7-2）。

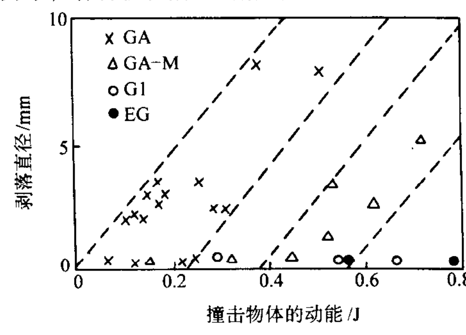


图 10.7-1　空气喷射石块撞击试验结果



表 10.7-2　合金化镀锌层各种相的硬度

相	η	ζ	δ_1	Γ_1	Γ
化学式	Zn	$FeZn_{13}$	$FeZn_7$	Fe_5Zn_{21}	Fe_3Zn_{10}
硬度 HV	52	200	284 ~ 300	505	326

显然，上述的 11%左右铁含量的 δ_1 相结构对耐砂石铲削性是不利的。图 10.7-2 中列出的四种镀层钢板中，EG 的耐铲削性最好，但这种镀层的耐蚀性较差，GI 同样具有好的耐铲削性，但其涂装性差。因此，较为合适的选择是用 GA-M，或者选择相结构中含有一定量的ζ相的 GA 板，为防止其在冲压成形时发生镀层剥离，可加强润滑，或与GA-M 一样，在其表面电镀一薄层 Fe－Zn 合金镀层。

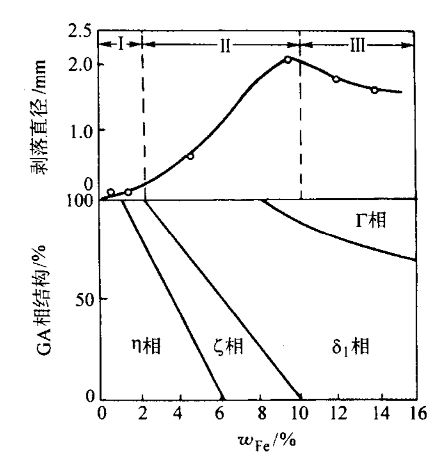


图 10.7-2　合金化镀锌板相结构与镀层剥落的关系

编写：刘邦津（钢铁研究总院）

第 8 章　热浸镀工艺及安全防护

1　热浸镀工艺

热浸镀工艺可概括为三个过程，即钢材表面的预处理、热浸镀和后处理。预处理是将钢材表面的油污、氧化膜等清除干净，使之成为适于镀层的新鲜活化的表面。热浸镀是将钢材浸入熔融的镀层金属中，在钢表面形成一层厚度均匀并与钢基体结合牢固的金属镀层。后处理包括化学处理、机械平整及涂油等工序。

按预处理方式的不同，将热浸镀工艺划分为氢还法和熔剂法两大类。前者主要用于钢带，后者多用于钢丝、钢管及钢结构件。

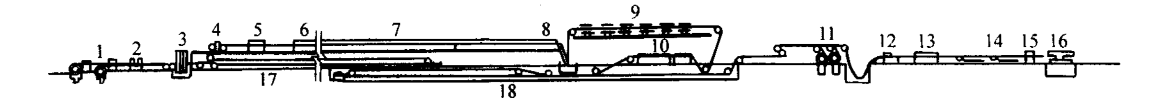
1.1　氢还原法

氢还原法是钢带连续热浸镀层普遍采用的一种工艺，主要用于钢带的热镀锌、铝及锌铝合金。按目前处理方式可分为两种形式。它们的特征示于表 10.8-1，其生产线的流程示意图列于图 10.8-1。

近年来，钢带连续热镀生产线已向大型化、高速化和自动化方向发展，已建有可生产宽度达 1 829 mm，板厚达 4.5 mm 的热镀锌生产线，钢带运行速度最高可达 240 m/min。改良型 Sendzimir 生产线热镀锌时的工艺参数示于表 10.8-2。

表 10.8-1　两种主要钢带连续热镀生产线的特征

生产线类别	原料钢带	钢带预处理方式	生产线特征
改良型 Sendzimir 生产线（无氧化炉生产线）	未经退火状态	用煤气或天然气火焰直接加热钢带，烧去油污或将油污分解挥发，钢带表面有轻微氧化 钢带被加热到 550～650℃；还原可用低 H_2 含量（15%H_2）的 N_2-H_2 混合气体在原还炉对钢带还原和退火	炉子长度比原始 Sendzimir 生产线短 机组速度较高（180 m/min），并有节能效果 镀层质量较好
U.S.Steel 生产线（美钢联法）	未经退火状态	钢带先经电解脱脂，经吹干后进入还原退火炉内被加热退火并还原，保护气体同上	因冷态钢带进入还原炉，还原炉体较长 钢带的调质范围较广，因预处理有电解脱脂，镀层质量好于 Sendzimir 法



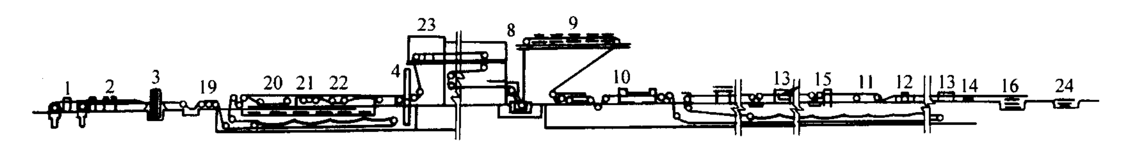


图 10.8-1　两种主要钢带连续热镀生产线流程示意图

1—开卷机；2—剪切机；3—焊机；4—张力调节器；5—无氧化炉；6—还原炉；7—冷却段；8—镀锅；9—冷却带；10—化学处理；11—卷取机；12—切断机；13—光整机；14—废料槽；15—涂油机；16—平台；17—入口活套；18—出口活套；19—切边机；20—电解脱脂；21—刷洗机；22—热水槽；23—退火炉；24—称量器

表 10.8-2　改良型 Sendzimir 热镀锌生产线工艺参数

无氧化预热炉	还原退火炉	冷　却　段	镀　锌　锅
炉膛温度： 1 150～1 250℃ 钢带温度： 550～650℃ 天然气消耗量： （15～28）×10^2 m^3/t 过剩空气系数： 0.95～0.97 废气温度： 750～950℃ 钢带耗热量： 830～920 kJ/kg	炉膛温度： 850～950℃ 钢带温度： 720～750℃ 天然气消耗量： （16～25）×10^2 m^3/t 辐射管过剩空气系数： 1.05～1.3 钢带耗热量： 540～830 kJ/kg 保护气体成分： 15%～25%H_2-N_2 露点：－40℃ 含氧量：＜5ml/kl	冷却段末端温度： 320～450℃ 钢带温度： 440～530℃ 保护气体： 同还原炉	锌液温度： 450～460℃ 浸镀时间： 4～8 s 锌液含铝量： 0.1%～0.15%



钢带热镀铝或锌铝合金时，其预热炉和还原炉的工艺参数与热镀锌相似，仅冷却段温度镀液温度及保护气体成分有所不同。镀铝时，对保护气体中含氧量及露点要求更加严格。

通过长期生产实践发现，Sendzimir生产线仍存在一些缺点：炉温过高，易烧断钢带；炉内气氛不易控制，影响镀层附着性；炉底辊温度高，使用寿命短；炉底辊表面易结瘤，影响钢带表面平滑性；炉子的热效率较低等。然而，美钢联法热镀生产线不存在上述问题，特别是还原退火炉由卧式改为立式后，炉子的长度大大缩短。因此，新建的钢带热镀生产线倾向于采用美钢联法。

1.2 熔剂法

熔剂法热浸镀工艺流程如下：

备镀钢材（丝、管、结构件）⟶脱脂⟶水洗⟶酸洗⟶水洗⟶熔剂处理⟶浸镀⟶后处理⟶成品

脱脂用于去除钢材表面油污。通常采用热碱液进行化学碱洗或电化学碱洗（表10.8-3）。

表10.8-3 钢材脱脂碱洗液配方及工艺条件

碱洗液成分及工艺条件	化学脱脂/$g\cdot L^{-1}$	电化学脱脂/$g\cdot L^{-1}$
氢氧化钠（NaOH）	30～50	10～15
碳酸钠（Na_2CO_3）	20～30	20～30
磷酸三钠（$Na_3PO_4\cdot 12H_2O$）	50～70	50～70
水玻璃（Na_2SiO_3）	10～15	5～10
温度/℃	80～100	70～90
时间/min	20～40	20～40
电流密度/$A\cdot dm^{-2}$		10～15

酸洗用于去除钢材表面氧化皮。酸洗采用盐酸或硫酸水溶液，其浓度在10%～20%。为减少酸洗液对钢基体的腐蚀，通常在酸洗液中添加缓蚀剂。常用的缓蚀剂有若丁（二邻甲苯基硫脲）、硫脲和乌洛托品（六次甲基四胺）等。硫酸酸洗需在50～60℃下进行，盐酸酸洗一般在室温下进行。硫酸酸洗时，钢材表面的铁盐不易被水洗掉，故仍需用稀盐酸清洗一次。

熔剂处理是将脱脂除锈后的钢材浸于水溶剂或熔融熔剂中，使钢表面附着一层熔剂层。熔剂处理目的有四：①除去酸洗和水洗后所得的新鲜活性钢表面在空气中重新被氧化的氧化膜；②除去钢材酸洗后水洗未完全洗去的铁盐；③降低熔融金属的表面张力，增大其对钢表面的浸润性；④除去熔融金属表面氧化物面渣，防止它们黏附于钢材表面。

熔剂处理又分湿法与干法。湿法是在钢材浸镀前，先穿过覆盖在熔融金属表面的熔融状熔剂层进行熔剂处理，随后进入熔融金属中浸镀。干法是将净化后的钢材浸于水溶液状溶剂中，使钢表面黏附一层水溶剂膜，然后经烘干再浸入熔融金属中热镀。

热镀所用熔剂因镀层金属不同而不同。常用的热镀锌、铝、铅、锡的熔剂配方及工艺条件示于表10.8-4。

热浸是将经熔剂处理后的钢材浸入熔融的镀层金属中，发生反应和扩散，在钢材表面形成合金层。当钢材从熔融金属中提出时，附着于合金层表面的液态金属冷凝后便形成镀层。因此，热浸工艺所得镀层为合金层与附着的金属层的双层结构。

热浸镀的工艺条件因镀层金属种类而异。热镀锌、铝、铅、锡的工艺条件示于表10.8-5。

表10.8-4 常用热镀金属镀层用熔剂配方及工艺条件

镀层金属	湿法	干法
锌	1）NH_4Cl 2）$ZnCl_2\cdot 3NH_4Cl$ 复盐 350～450℃熔融状态	1）$ZnCl_2\cdot 3NH_4Cl$ 10%水溶液 2）$ZnCl_2$ 600 g/L + NH_4Cl 80 g/L 70～80℃浸1～2 min
铝	1）NaCl40% + KCl40% + Na_3AlF_6 12% + AlF_3 8% 2）NaCl35% + KCl35% + $ZnCl_2$ 20% + Na_3AlF_6 10% 660～700℃熔融状态	1）K_2ZrO_6 饱和水溶液 2）$Na_2B_4O_7$ 5% + NH_4Cl 1%水溶液 80～90℃浸2～3 min
铅	$ZnCl_2$ 90% + $SnCl_2$ 10% 330～350℃熔融状态	$ZnCl_2$ 90% + NH_4Cl 10%饱和水溶液 70～80℃浸1～2 min
锡	$ZnCl_2$ 95% + NH_4Cl 5% 230～250℃熔融状态	$ZnCl_2$ 90% + NH_4Cl 10%饱和水溶液 80～100℃浸1～3 min

表10.8-5 热镀不同金属的工艺条件

镀层金属	镀液温度/℃	浸镀时间/min
锌	460～480	1～3 min（视钢件尺寸而定）
铝	720～740	
铝-5～7%硅	660～680	
铅-15%锡	320～360	
锡	260～290	

后处理包括化学钝化处理（铬酸盐处理）、平整矫直及涂油等工序，视需要而定。

2 热浸镀工艺中的安全与防护

2.1 氢还原法的安全与防护

钢带热浸镀的连续退火炉是钢带连续热浸镀生产线的主要设备，也是最容易发生危险的部分，因为退火炉内充满含有氢的保护气体。

众所周知，氢与空气的混合气体在一定范围和温度下会发生爆炸。计算得知，1个体积的氢与2.39个体积的空气可完全燃烧。实际上，氢与空气混合气体的爆炸范围在4%～75.6%（体积）。当氢气在此范围内点火时，即发生爆炸。因此，注意退火炉的安全运行十分重要。

Sendzimir法热镀锌生产线退火炉使用的保护气体氢含量高达75%（体积）。这样高的氢含量的保护气氛是最不安全的。因此，在退火炉的保护气体入口处均设置2～3个防爆孔。用铝箔将防爆孔覆盖。如果炉内气体爆炸，可将此防爆孔铝箔炸破，从而可保护炉体及操作人员安全。

改良型Sendzimir法热镀锌生产线的退火炉中，保护气体的氢含量约为15%，其爆炸的危险性大大降低。退火炉的预热段和还原段温度均超过800℃，远比氢的着火温度高（氢的着火温度为570℃）。因此，即使退火炉漏入空气，就会立即与氢化合，把漏入炉内的氧消耗掉，不致发生氧的积存。然而，在退火炉的冷却段，由于炉内温度低（低于氢的着火温度），这时如果有空气漏入炉内，其中的氧不能与氢反应，而逐渐积存，当其含量达到爆炸范围时，就会发生爆炸。这种情况最易发生在开炉、停炉和炉子的冷却段。其安全措施分述于下：



（1）开炉时的安全措施

原始状态退火炉内充满空气，在对退火炉加热的同时，向炉内通入纯度较差的氮气。当炉内氧含量$\leq 65 \times 10^{-6}$时，开始通入纯度高的氮气。当预热段入口气氛中氧含量<0.6%（体积）且还原段温度>650℃时，开始向退火炉内通入含氢的保护气体。在通氮驱赶炉内空气时，应同时开动冷却段的快速冷却器以便将快速冷却器内氧含量降到规定含量（0.6%）以下。

经验得知，通入4倍于退火炉内空间体积的氮气就可使炉内氧含量降到0.6%以下。

（2）停炉时的安全措施

当停产时，退火炉的停炉安全操作也是非常重要的。停炉时，必须用氮气驱赶炉内的含氢保护气体，使炉内气体中氢含量降到4%以下，但为确保安全，一般降到2%才停止通氮。另外，为避开氢的着火温度（570℃），必须在炉温降到600℃之前，使炉内气体氢含量降到4%以下。一般在650～750℃就降到2%，以确保安全。

（3）退火炉冷却段的安全措施

退火炉的冷却段是整个退火炉最容易发生事故的部位。这是因为冷却段的结构复杂，容易漏气，是保护气体的主要入口（约占80%保护气体），而且氢含量相对较高。此外，冷却段的温度一般低于氢的着火温度，漏入的氧不能立即与氢反应而发生积存。

因此，为确保炉子的安全作业，在退火炉的冷却段均设置了点火器，可将漏入炉内的氧立即与氢燃烧而不积存。点火器设置在冷却段的两侧或炉顶部。一般安设10个。其位置主要在通入保护气体的部位及易漏气的部位，例如炉鼻、冷阶段的快速冷却器等处。

点火器由一个线圈形的加热电阻丝和其下部插座相连的开关构成。在生产过程中，它始终通电加热，处于红热状态（温度约800℃），它可使漏入的氧立即与氢燃烧而消耗掉。

2.2　熔剂法的安全与防护

（1）预处理工序

熔剂法主要用于钢丝、钢管及钢结构件的热浸镀层。其预处理工序一般用碱液脱脂、酸液除氧化皮以及由化学药品配制的熔剂进行熔剂处理。

碱、酸及熔剂等化学药品在不进行防护情况下，均会程度不同地对人体皮肤及呼吸器官造成伤害。因此，这些工序的车间均须设置强通风设备，以排除出酸雾及化学反应产生的有害气体。其次，操作人员应根据工作性质着装工作服、橡胶围裙、胶靴、袖套、橡胶手套、口罩及防护眼镜等劳保用品。另外，在配制上述各种药液时，必须严格按操作规程进行，勿使药液飞溅。

（2）浸镀工序

热浸镀工艺的镀层金属处于高温熔融状态，其加热状况及浸镀时防止液态金属喷溅对锅体的安全运行及操作人员的安全至关重要。

因此，在熔化金属时宜缓慢匀速，严格按预先设定的升温制度进行。在生产过程中，向镀锅补充金属锭时，金属锭必须在炉台上预热烘烤，彻底除去吸附的水分。然后，沿锅壁缓慢放入，切不可投掷，引起金属液飞溅。

当吊车浸镀工件时，镀锅的操作人员应避开，以防溅出的金属熔液灼伤。

锅前操作人员使用的各种器具，均应在无潮湿条件下操作。

在浸镀空心的构件时，必须在其合适的部位上打工艺孔，并确认其中已彻底烘干后方可浸镀。决不可在无工艺孔条件下浸镀密封的容器，否则将发生极危险的液态金属爆溅。

浸镀工序也会产生熔剂烟雾，同样需要强力通风。

（3）后处理工序

热浸镀后的工件，从镀锅提出后一般要浸水冷却。在浸水时，操作人员也应注意避开。

钝化处理目前应用铬酸盐钝化液居多。由于铬酸盐有毒，在其未干燥时，不能直接触摸。在对镀层进行精整时，应防止尖状金属瘤划伤手指。

此外，堆放的锌灰由于比表面积大且活性高，在遇到水、水汽等物时，易发生反应而放出氢，引起自燃，甚至爆炸。故应及时运出车间妥善保管或进行回收锌处理。

编写：刘邦津（钢铁研究总院）



参 考 文 献

1 麻川健一，吉田誠．ターンめっき鋼板．表面技術，1991，42（2）：178～185

2 竹田正先，阿布信诰．55%Al－Zn合金溶融めっきの耐食性と物理特性．防錆管理，1992，36（12）：441～449

3 Townsend H E. Thirty－year Atmospheric Corrosion Performance of 55%Al－Zn Alloy－Coated Sheet Steel. In：Hartmann J E. The Use and Manufacture of Zinc and Zinc Alloy Coated Sheet Steel Producfs into the 21st Century，Chicago：The Iron and Steel Society，1995：171～177

4 Hidetoshi SHINDO，Kazumi NISHIMURA. Developments and Properties of Zn－Mg Galranized Steel Sheet "DYMAZINC" Having Excellent Corrosion Resistance. NIPPON STEEL TECHICAL REPORT，1999，82（79）：63～67

5 西村一实，加藤謙治．建材用高耐食性溶融Zn－Mg合金めっき鋼板．新日鐵技報，1999，（371）：84～86

6 小松厚志，泉谷秀房．溶融Zn－Al－Mg系合金めっき鋼板の促進腐食环境における耐食性と防食机构．铁と鋼，2000，86（8）：534～541

7 Tokao Tsujimura，Atsushi Komatsu. Influence of Mg Content in Coating Layer and Coating Stucture on Corrosion Resistance of Hot－Dip Zn－Al－Mg Alloy Coated Steel Sheet. In：Marcel Lamberights，5th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet，Burssels，Verlag Stahleisen GmbH，2001，145～152

8 陶玲，Roger PANKERT. TECHNIGALVA，一项迅速发展中的热浸镀锌先进技术．见：第六届中国热浸（渗）镀学术技术交流会论文集．上海：中国腐蚀与防护学会热浸镀专业委员会，2001，55～62

9 Penkert R，Coster L. Galveco，the solution for reactive Steel Galvanizing. In：Tech Forum 2001 Experence GalvaniZing with American Galvanizers Association. Torrance Marrioff，Torrance California，2001，13～14

10 Gagne M. Hot-Dip GalvaniZing with Zinc-Bismuth Alloys. Metall，1999，53（5）：269～271

11 岸田宏司．自動車輕量化に寄与する高强度鋼板．新日鐵技報，1999，（371）；13～20

12 杨锡勋．汽车用热浸镀锌钢板简介．技术与训练，1999，24（5）：113～123

13 飛山洋一，大泽一典．590 MPa级合金化溶融亞鉛めっき鋼板．川崎制鐵技報，1999，31（3）；37～41

14 李九岭．从热镀锌史看美钢联法的发展．武钢技术，1995，（1）：10～13

15 Yukimasa Suemitsu. New Coating Line Technologies. In：The Use and Menufacture of Zinc and Zinc Alloy Coated Sheel Steel Products into 21st Century. Chicago：The Iron an Steel Society，1995，3～12

16 曹晓明，温鸣．几次热镀锌技术的新进展．见：第六届中国热浸（渗）镀学术技术交流会论文集，上海：中国腐蚀与防护学会热浸镀专业委员会，2001，21～27

17 Foct J. The Morphology of Zinc Coated Steel. The Physical Metallurgy of Zinc Coating Steel. TMS，1995

18 Chen Z W，Kennonetal N F. Technigalva and Other Deve-lopment in Both Hot Dip Galvanizing. JOM，1992，44（1）：22～26

19 李九岭．钢带连续热镀锌．第2版．北京：冶金工业出版社，1994

20 朱立．热镀锌钢带生产技术．鞍钢技术，1999，（4）：57～62

21 匡立春．热镀用锌铋合金的研制．见：第六届中国热浸（渗）镀学术技术交流会论文集，上海：中国腐蚀与防护学会热浸镀专业委员会，2001，145～147

22 宋人英，王兴杰．稀土在锌合金中的作用．全国第四届热浸镀学术交流会论文集．1995，115～119

23 韩景龙，李茂华．锌－5%铝－稀土镀层合金的研制．同上文集，1995，126～135

24 王向东，高令远．国产镀锌板耐蚀性研究．材料保护，2002，35（10）：12～13

25 陈厚載．热镀锌技术1 000例．上海：上海交通大学出版社，1992

26 Guttmann M，Leprêtre Y. Mechanisms of the Galvanizing Reaection，Influence of Ti and P Contents in Steel and of Its Surface Microstructure after Annealing. In：Hartmann J E. The Use and Manufacture of Zinc and Zinc Alloy Coated Sheet Steel Products into the 21st Century，Chicago：The Iron and Steel Society，1995：295～308

27 Malaigne Jean－Michel，Pascal Drillet. Optimized Galvannealed Coating Microstructure for Automotive Applications. ibid. 1995：589～597

28 王先进，崔德理．超深冲"无间隙原子钢"的进展．钢铁，1990，25（6）：61～65

29 陈洪博．热浸镀锌片之镀层合金反应简介．技术与训练 2000，25（2）：30～38

30 立足吉隆，荒井正浩．合金化溶融亞鉛めっき鋼板の皮膜密着性と界面构造．铁と鋼，1994，80（3）：225～230

31 Cheng C，Franks L. Forming Characteristics of Galvanneal Coatings of IF and P Bearing Steel. In：Hortmann J. E. The Use and Manufacture of Zine and Zinc Alloy Coated Sheet Steel Products into the 21st Century. Chicago：The Iron and Steel Society，1995，723～732

32 Gallo E，Matlock D K. The Importance of Microstructure On the Formability of Galvannealed IF Sheet Steel. ibid. 1995，739～748

33 Alpas A T，Inagaki J. Effect of Microstructnre on Fracture Mechanisms in Galvannealed Coatings. ｌ5ｌJ International，2000，40（2）：172～181

34 Claus G，Dilewijns J. Determination of the Process Window for Optimal Galrannealing of Ti－IF Steel. In：Hortamnn J. E. The Use and Menufacture of Zinc and Zinc Alloy Coated Sheet Steel Products into the 21st Century. Chicago：The Iron and Steel Society，1995：107～113

35 Koesveld W Van，Lamberigts M. Coating Micrstructure Assessment and Control for Advaneed Product Properties of Galvannealed IF Steels. In：Hartmann J E. The Use and Manufacture of Zinc and Zinc Alloy Coateel Sheet Steel Products into 21st Century. Chicago：The Iron and Steel Society，1995，343～355

36 足立吉隆，荒井正浩．合金化溶融亞鉛めっき鋼板の皮



膜/基板界面密着强度と皮膜/基板界面构造に及ぼす溶融 Zn 中 Alの效果．铁と鋼，1994，80（8）：647～652

37 浦井正章，有村光史．合金化溶融亞鉛めつき鋼板のめっき组织，耐剥离性に及ぼす浴中 Al 浓度の影响．鐵と鋼，1995，81（1）：70～75

38 望月一雄．表面处理研究 10 年の步升．川崎制铁技报．1999，31（1）：34～40

39 黄庆辉，洪伟江．热镀锌钢板的成形及焊接加工．技术与训练，2000，25（2）：49～56

40 Jong－Sang Kim．Galvannealing Behavior of Bake Hardenable High Strength Sheet Steel．In：Marcel Lamerights．5th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet．Brussels：Centre de Recherches Métallurgiques，2001：639～643

41 Mintz B．Review on the Hot Dip Galvanisability of Low Si TRIP and Dual Phase Steels With 590 MPa Strengths．ibid．，2001；551～559

42 Kazuaki Kyono，Tetsuo Shimizu．Development of High Strength Grade Galvannealed Sheet Steel．ibid．，2001；121～128

43 Maki J，Mahieu J．Hot Dip Galvanising of Si－Free CMnAl TRIP Steels．ibid．，2001：623～630

44 刘邦津，吴凤珍．钢带连续热铝工艺及镀层显微结构的研究．钢铁，1991，26（11）：42～48

45 冯法伦，魏绪钧．稀土对铝耐蚀性的影响．稀土，1991，12（5）：20～23

46 樋口征顺，麻川健一．盬害腐食環境にちけるAlめっき鋼板の耐食性と腐食举動．鐵と鋼．1991，77（2）：258～265

47 橘高敏晴．溶融 Alめっき鋼板．表面技術，1991，42（2）：169～177

48 王克武．碳钢表面热浸镀铝．表面技术，1995（4）：21～25

49 魏兴剑．渗铝钢的抗高温硫化氢腐蚀行为．华南理工大学学报，1997（9）：137～139

50 保田芳彦．溶融 Zn－Alめっき鋼板．表面技術．1991，42（2）：160～167

51 Townsend Herbert E．Thirty－year Atmospheric Corrosion Performance of 55％ Aluminum－Zinc Alloy－Coated Sheet Steel．In：Hortmann J E．The Use and Manufacture of Zinc and Zinc Alloy Coateel Sheet Steel Products into 21st Century．Chicago：The Iron and Steel Society，1995，171～177

52 Aoki T，Miyoshi Y．Resulf of 10－year Atmospheric Corrosion Testing of Hot Dip Zn－5％ mass％ Al Alloy Coated Sheet Steel．ibid，1995，463～468

53 新頸英俊、西村一实．高耐食 Zn－Mg 合金めっき鋼板“ダイマヅング”の開發と制品特性．新日铁技報，1998（369）：61～65

54 西村一实，新頸英俊．溶融 Zn－Mgめっき鋼板の耐食性．铁と鋼，2003，89（1）：174～179

55 辻村太佳夫，小松厚志．耐食性に及ぼすめっき層中 Mg 含有率ちよびめっき層组织の影响（溶融 Zn－Al－Mg 系めっき鋼板の開發－1）．CAMP－151J 1999，12，554

56 小松厚志，辻村太佳夫．溶融 Zn－Al－Mg 系合金めっき鋼板の腐食举動（溶融 Zn－Al－Mg 系合金めっき鋼板の開發－2）．CAMP－151J，1999，12，555

57 小松厚志，辻村太佳夫．溶融 Zn－Al－Mg 系合金めっき鋼板の高耐食机构（溶融 Zn－Al－Mg 系合金めっき鋼板の開發－3）．CAMP－151J，1999，12：556

58 小松厚志，辻村太佳夫．溶融 Zn－Al－Mg 系合金めっき鋼板の湿润环境にちける耐食性（溶融 Zn－Al－Mg 系合金めっき鋼板の開發－4）．CAMP－151J 1999，12，1346

59 清水　剛，吉崎布贵男．溶融 Zn－6％ Al－3％ Mg 合金めっき鋼板の大气腐食举動．CAMP－151J，2002，15，1126

60 清水　剛，吉崎布贵男．溶融 Zn－6％ Al－3％ Mg 合金めっき鋼板の大气曝晒腐食生成物．铁と鋼．2003，89（1）：161～173

61 Satoru Tanake，Kazuhiko Honda．The Performance of Zn－Al－Mg－Si Hot Dip Galvanized Steel Sheet．In：Marcel Lamberights，5th Internetional Conference on Zinc an Zinc Alloy Coated Steel Sheet，Brussels：Verlag Stalheisen GmbH，2001：153～160

62 森本康秀，黑崎将夫．Zn－11％ Al－3％ Mg－0.2％ Siめっき鋼板の耐食性．鐵と鋼，2003，89（1）：161～165

63 布田雅裕，真木純．燃料タンク用溶融 Sn－Znめっき鋼板の最适めっき组成．CAMP－151J 2000（13）：517

64 真木純，伊崎辉明．溶融スズ－亞鉛めっき鋼板の開發．表面技術，2000，51（6）：653～658

65 Hiroshi Kawaguchi，Alsuo Tanaka．Stone Chipping Resistance of Coated Steel Sheet．In：Hortmann J E．The Use and Manufacture of Zinc and Zinc Alloy Coated Sheet Steel Products into 21st Century．Chicago：The Iron and Steel Society，1995，605～609



第 11 篇

气相沉积技术及功能薄膜材料制备

主　编　吕反修

编　写　吕反修　唐伟忠

　　　　李成明　陈广超

审　稿　中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会


蓝天CAD论坛
CNCAD.NET



第1章　物理气相沉积

1　真空蒸镀薄膜制备技术

利用物质在高温下的热蒸发现象，可以制备各种薄膜材料。图11.1-1是真空蒸镀法薄膜沉积设备的结构示意图。由此图可以看出，真空蒸镀法薄膜沉积设备的主要组成部分包括真空室、真空系统、蒸发源、样品台等。

与其他薄膜制备方法相比，真空蒸镀法的一个显著特点是其一般要在较高的背底真空度下进行薄膜的沉积。在真空度较高的情况下，热蒸发出来的物质原子或分子具有较长的平均自由程，因而可以从源物质表面呈直线状地转移、沉积到衬底的表面，在此过程中不会与杂质气体或其他气体的分子发生碰撞和化学反应。因此，利用真空蒸镀法可以制备纯度较高的薄膜材料。

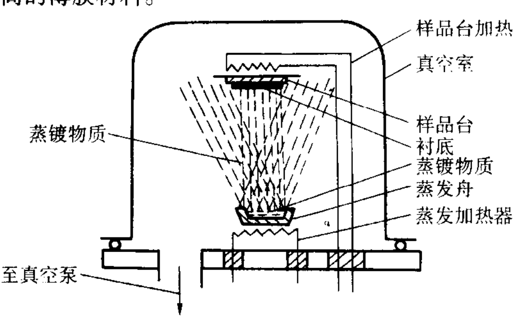


图11.1-1　真空蒸镀装置的示意图

1.1　物质的热蒸发现象

随着温度的提高，物质中原子间的键合产生弱化现象。在温度达到适当高的水平后，物质中的原子会以蒸气的形式逃离物质的表面而形成气相分子。这种现象可以被利用来实现物质的可控转移，从而制备各种各样的薄膜材料。但要可控地实现物质的热蒸发，还需要对物质的热蒸发现象进行简要的讨论。

（1）元素的蒸发速率与平衡蒸气压

在一定温度下，处于液态或固态的每种化学元素都具有一定的平衡蒸气压。当环境中元素的分压降低到其平衡蒸气压之下时，就会发生该元素的热蒸发。相反，当环境中元素的分压超过其平衡蒸气压时，则会发生该元素的凝结过程。因此，真空蒸镀法利用提高蒸发源温度、同时限制衬底温度的方法，即可实现元素的热蒸发和物质的转移过程。

根据气体分子运动论，气体分子的通量由克努森（Knudsen）方程所决定

$$\Phi = \frac{N_A p}{\sqrt{2\pi MRT}} \qquad (11.1\text{-}1)$$

式中，N_A为阿伏伽德罗（Avogadro）常数；R为气体常数。

上式表明，气体分子的通量与气体的压力p呈正比，但与气体的热力学温度T以及元素的相对分子质量M的1/2次方成反比。

根据上式，可求出单位源物质表面上，元素的净蒸发通量为

$$\Phi = \frac{\alpha N_A(p_e - p_h)}{\sqrt{2\pi MRT}} \qquad (11.1\text{-}2)$$

式中，α为一个与蒸发过程的效率有关的介于0～1之间的系数；p_e和p_h分别是元素在该温度下的平衡蒸气压和实际情况下的分压。当$\alpha=1$，并且$p_h=0$时，Φ取得最大值。上式的另一种表达形式为

$$\Gamma = \alpha(p_e - p_h)\sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \qquad (11.1\text{-}3)$$

式中，Γ为单位表面上元素的质量蒸发速率。

由上面的分析可知，元素的蒸发速率直接取决于源物质的温度和被蒸发元素的特性。一方面，不同元素的平衡蒸气压之间有极大的差别，因此，不同元素发生热蒸发的倾向或难易程度各不相同；另一方面，元素的平衡蒸气压随温度上升增加得很快，因而控制不同元素的蒸发速率就需要严格控制蒸发源的温度。

克劳修斯-克莱普朗（Clausius - Clapeyron）方程指出，元素的平衡蒸气压p_e随温度的变化率可以定量地表达为

$$\frac{dp_e}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \qquad (11.1\text{-}4)$$

式中，ΔH为蒸发过程中每摩尔元素的热焓变化，它将随着温度不同而变化，ΔV为在相应蒸发过程中物质的摩尔体积变化。由于气相物质的体积显著大于其固相或液相的体积，因而ΔV近似地等于气相元素所占有的体积V。运用理想气体的状态方程，则有

$$\frac{dp_e}{dT} = \frac{P\Delta H}{RT^2} \qquad (11.1\text{-}5)$$

作为近似，可以利用元素在某一温度时的气化热ΔH_e代替ΔH，从而得到元素蒸气压的两种近似表达式

$$\ln p_e \approx -\frac{\Delta H_e}{RT} + I \qquad (11.1\text{-}6a)$$

$$p_e \approx Be^{-\frac{\Delta H_e}{RT}} \qquad (11.1\text{-}6b)$$

式中，I是一个积分常数，而B则是一个相应的系数。由于使用了近似条件$\Delta H \approx \Delta H_e$，因而上式只是在一定的温度区间内才是严格成立的。要想更准确地描述元素平衡蒸气压随温度的变化，我们需要在式（11.1-5）中代入实际的ΔH（T）函数。例如，对于液态下的Al来说，其平衡蒸气压满足的关系式为

$$\lg p_e\ (\text{Pa}) = \frac{15\,993}{T} + 14.533 - 0.999\lg T - 3.52\times10^{-6}\,T \qquad (11.1\text{-}7)$$

观察上式后发现，它与式（11.1-6a）的区别仅在于多出了最后的两项，而这两项的贡献一般均比较小。因而，在描述元素的平衡蒸气压随温度变化的图中，$\ln p_e$与$1/T$两者之间基本上保持为一条直线关系，如图11.1-2a所示。图11.1-2a和图11.1-2b分别是各种金属元素和半导体元素的平衡蒸气压随温度的变化曲线。

纯元素多是以单个原子、但有时也可能是以原子团的形式蒸发进入气相的。根据物质的蒸发特性，物质的蒸发情况又可被划分为两种类型。在第一种情况下，即使是当温度达到了元素的熔点时，其平衡蒸气压也低于10^{-1} Pa。在这种情况下，要想利用蒸镀方法进行物理气相沉积，就需要将物质加热到物质的熔点以上。大多数金属的热蒸发属于这种情况。另一类物质，如Cr、Ti、Mo、Fe、Si等，在低于熔点的温度下，元素的平衡蒸气压已经相对较高。在这种情况下，可以直接利用由固态物质的升华现象，实现元素的气相沉积。由图11.1-2a还可看出，石墨C没有熔点，而其升华的



温度又相当高，因而在实践中多是利用石墨电极间的高温放电过程来使碳元素发生蒸发。

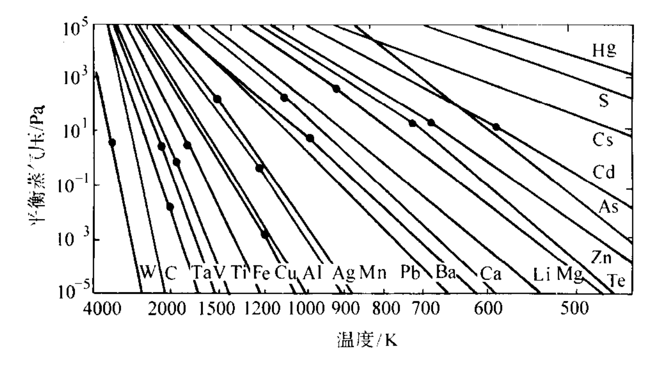


图 11.1-2a　金属元素的平衡蒸气压随温度的变化曲线
曲线上的点标明的是相应元素的熔点

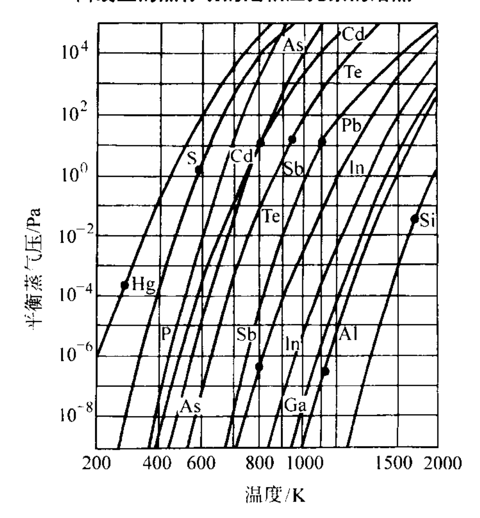


图 11.1-2b　半导体元素的平衡蒸气压随温度的变化曲线
图中标注的点为相应元素的熔点

（2）合金与化合物的热蒸发

合金与化合物在热蒸发和薄膜沉积过程中经常会发生成分偏差问题。下面我们就合金与化合物热蒸发的不同特点分别加以讨论。

对于由不同元素组成的合金来说，各元素的蒸发过程可以近似地被视为是相互独立的过程，就像它们在纯元素蒸发时的情况一样，当 *AB* 二元合金的两组元 *A-B* 原子间的作用能与 *A-A* 或 *B-B* 原子间的作用能相等时，由理想溶液的拉乌尔（Raoult）定律，合金中组元 *B* 的平衡蒸气压 p_B 将小于纯组元 *B* 的蒸气压 $p_B(0)$，而与该组元在合金中的摩尔分数 x_B 成正比，即

$$p_B = x_B p_B(0) \tag{11.1-8}$$

因而，即使是对于可以视为理想溶液的 *A-B* 二元合金来讲，*A*、*B* 两组元的蒸气压之比 $p_A/p_B = x_A p_A(0)/x_B p_B(0)$ 或者下面推导求出的组元蒸发速度之比 Φ_A/Φ_B 都将不同于合金中的组元之比。况且，一般的合金均不能被视作是理想溶液，因而组元的蒸气压之比将更加偏离合金的原始成分。当组元 *B* 与其他组元的吸引作用力较小时，它将拥有较高的蒸气压；反之，其蒸气压将相对较低。用活度 a_B 代替式（11.1-8）中的浓度 x_B，应有

$$p_B = a_B p_B(0) \tag{11.1-9}$$

其中

$$a_B = \gamma_B x_B \tag{11.1-10}$$

而 γ_B 为组元 *B* 在合金中的活度系数。将式（11.1-1）、式（11.1-9）、式（11.1-10）相结合后，得到合金组元 *A*，*B* 的蒸发速率之比为

$$\frac{\Phi_A}{\Phi_B} = \frac{\gamma_A x_A p_A(0)}{\gamma_B x_B p_B(0)}\sqrt{\frac{M_B}{M_A}} \tag{11.1-11}$$

它一般将偏离合金中相应组元的浓度之比。

显然，在合金中不同组元的蒸发倾向差别不很大的情况下，可以根据上式以及需要制备的薄膜的成分，推算需要采用的蒸发源的合金的成分。比如，我们知道在 1 350 K 的温度下，Al 的蒸气压高于 Cu 的蒸气压，因而为了获得 Al－2%Cu（质量分数）成分的薄膜，就需要采用含有较高含 Cu 量的合金作为蒸发源。具体的计算结果表明，所需蒸发源的大致成分应该是 Al－13.6%Cu（质量分数）。

但同时还需指出，对于初始成分确定的蒸发源来说，由上式确定的组元蒸发速率之比将随着时间推移而不断变化。这是因为，易于蒸发的组元的优先蒸发将造成该组元在蒸发源中的贫化，进而造成该组元蒸发速率的相应下降。解决这一问题的办法之一是使用较多的物质作为蒸发源，即尽量减小组元成分在蒸发时的相对变化率。另外，合金薄膜的蒸镀法还可以使用所谓的闪蒸法，即采用向蒸发容器中不断地、但每次仅加入少量被蒸发合金的方法，即每一次均保证使少量蒸发物质中的不同组元能够实现瞬间的同步蒸发。合金蒸发的第三种方法现在用得较为普遍，即利用加热至不同温度的双蒸发源或多蒸发源的方法，分别控制和调节每个组元的蒸发速率，以达到沉积确定成分的合金薄膜的目的。在最后这种方法中，对每一个组元均需要确定一个合适的蒸发温度，而为了优化薄膜的组织与性能，还需要调整薄膜沉积时的衬底温度，因此，这一种方法被称之为三温度法。

与合金蒸发时的情况相类似，化合物的蒸发与沉积过程很容易导致发生化学成分偏离的问题。在化合物蒸发的过程中，蒸发出来的气相分子可能发生一系列的化合与分解过程，其蒸气可能具有完全不同于固态或液态化合物的化学组成。例如，GaN 在高温下将发生如下的分解反应

$$GaN(s) \longrightarrow Ga(l) + (1/2)N_2(g) \tag{11.1-12}$$

这一现象的一个直接后果是沉积后的薄膜中发生缺少氮的情况。表 11.1-1 总结了化合物蒸发过程中可能发生的各种物理化学过程。

表 11.1-1　化合物蒸发时的物理化学过程

过 程 类 型	化 学 反 应	实 例	注 释
无分解蒸发	$MX(s或l) \longrightarrow MX(g)$	CaF_2，NaCl	薄膜成分与化合物原始成分相同
固态分解蒸发	$MX(s) \longrightarrow M(s) + (1/2)X_2(g)$ $MX(s) \longrightarrow M(l) + (1/n)X_n(g)$	Ag_2S，Ag_2Se Ⅲ-Ⅴ化合物	沉积物化学成分发生偏离；需要分别使用独立的蒸发源
气态分解蒸发			
a. 硫属化合物	$MX(s) \longrightarrow M(g) + (1/2)X_2(g)$	CdS，CdSe，CdTe	沉积物化学成分发生偏离；需要分别使用独立的蒸发源
b. 氧化物	$MO_2(s) \longrightarrow MO(g) + (1/2)O_2$	SiO_2，GeO_2，TiO_2 SnO_2，ZrO_2	沉积物缺氧；需要在氧气氛中沉积



图 11.1-3 是不同温度下 GaAs 与其两组元（As 和 Ga）的平衡蒸气压曲线。这里，与 GaAs 相平衡的分别是 Ga 的蒸气与 As_2 的蒸气（平衡蒸气压分别为 p_{Ga} 和 p_{As2}）。在图 11.1-3 中，每一组元分别对应了两条曲线，它们分别是 GaAs 单相区富 Ga 一侧和富 As 一侧化合物中两元素的平衡蒸气压曲线。我们看到，随着温度的上升，每个组元的平衡蒸气压均在增加，但其平衡蒸气压的数值及其增加的速度却有所不同。图中的数据表明，GaAs 的蒸发总伴随着 As 的过度蒸发，这种过程一直要进行到只剩下 Ga 的时候才会停止。因此我们可以理解，要使用真空蒸镀法从 GaAs 单一蒸发源制备具有准确成分的 GaAs 薄膜，从技术上讲是不可能的。

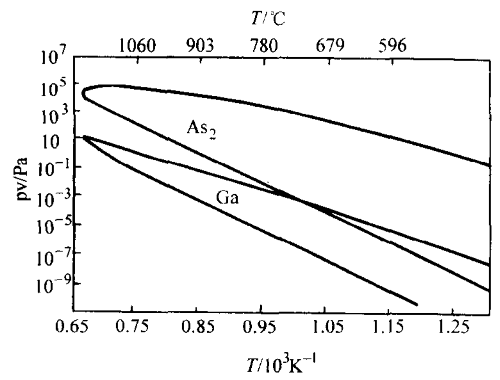


图 11.1-3 GaAs 的平衡蒸气压 p_v 随温度的变化曲线

这时，就需要使用上述的三温度法，分别设置低蒸气压的Ⅲ族元素和蒸气压较高的Ⅴ族元素蒸发源各自的温度，同时调节薄膜沉积时的衬底温度，以获得所需成分的薄膜。

1.2 蒸镀薄膜的厚度均匀性及薄膜的纯度

（1）蒸镀薄膜沉积的方向性及阴影效应

在高真空环境中，被蒸发物质粒子（原子、分子）的运动一般总具有明显的方向性。并且，蒸发原子运动的方向性对沉积的薄膜的均匀性以及其微观组织都会产生显著的影响。在这一节中，将讨论真空蒸镀沉积方法中影响薄膜厚度均匀性的各种因素。在图 11.1-4 中，将通过真空蒸镀薄膜的一些实例，说明蒸发粒子运动的方向性对薄膜微观结构产生的影响。

物质的蒸发源可以有不同的形状。其中，点蒸发源是最容易描述的一种蒸发源。距离衬底较远，尺寸较小的蒸发源都可以被视为是点蒸发源。这时候，我们可以设想被蒸发出来的物质是由表面积为 A_e 的一个小球面上均匀地发射出来的，如图 11.1-4a 所示。这时，蒸发出来的物质总量 M_e 应等于

$$M_e = \iint \Gamma \mathrm{d}A_e \mathrm{d}t = \Gamma A_e t \qquad (11.1\text{-}13)$$

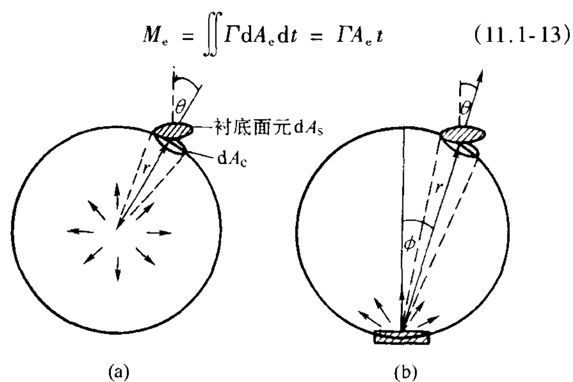


图 11.1-4 点蒸发源和面蒸发源的示意图

其中，Γ 是由式 11.1-3 确定的物质质量蒸发速度，$\mathrm{d}A_e$ 为蒸发源的表面积元，t 为时间。在上述的蒸发总量之中，只有那些运动方向处于衬底所在空间角内的蒸发原子才会落在衬底上。由于已经假设蒸发源为一点源，因而衬底面积元 $\mathrm{d}A_s$ 上沉积的物质量取决于其对应的空间角大小，即衬底上沉积的物质的质量密度为

$$\frac{\mathrm{d}M_s}{\mathrm{d}A_s} = \frac{M_e \cos\theta}{4\pi r^2} \qquad (11.1\text{-}14)$$

式中，θ 是衬底表面法线与空间角方向间的偏离角度；r 是蒸发源与衬底之间的距离。由此，还可以进一步求出薄膜的质量沉积速率和厚度沉积速率。显然，薄膜的沉积速率将与距离 r 的平方成反比，并与衬底和蒸发源之间的方向夹角 θ 有关。当 $\theta=0$，r 较小时，沉积速率较大。

对于图 11.1-4b 所示的面蒸发源，也可以求出衬底面积元 $\mathrm{d}A_s$ 上薄膜沉积的物质量为

$$\frac{\mathrm{d}M_s}{\mathrm{d}A_s} = \frac{M_e \cos\theta \cos\phi}{\pi r^2} \qquad (11.1\text{-}15)$$

式中，M_e 是面源的物质蒸发总量。与式（11.1-14）相比，影响薄膜沉积速度的参数中又增加了一个与蒸发源平面法线间的夹角 ϕ，如图 11.1-4b 所画出的那样。

利用改变物质蒸发源形状的方法可以有效地调节物质在蒸发时的特性。图 11.1-5 是三种典型的蒸发源的示意图。

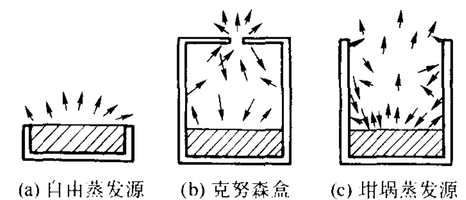


图 11.1-5 蒸发源的几种不同形式

图 11.1-5a 画出的自由蒸发源即相当于面蒸发源时的情况。这时，蒸发源的蒸发速率一方面取决于物质的种类、温度及其对应的平衡蒸气压 p_e，另一方面取决于蒸发源的表面面积。

在真空蒸镀沉积方法中经常使用的克努森盒（Knudsen cell，图 11.1-5b）也相当于一个面蒸发源，它是在其上部开有一个直径很小的孔的高温坩埚。在坩埚内部，物质的蒸气压近似地等于其平衡蒸气压；而在坩埚外部，则保持着较高的真空度。与普通的面蒸发源相比，它具有较小的有效蒸发源面积，因而它的蒸发速率较低。但同时，其蒸发束流的方向性较好。最重要的是，克努森盒的温度以及蒸发速率可以被控制得极为准确。

图 11.1-5c 是以坩埚作为蒸发容器的真空蒸发源的一般情况，其蒸发速率、蒸发束流的方向性等均介于上面讨论过的两种蒸发源之间。

图 11.1-5 中各种不同的蒸发源都类似于是面蒸发源时的情况。这时，被蒸发物质在空间各个方向上的分布是不均匀的，而是满足类似于式（11.1-14）所描述的余弦形式，即被蒸发物质在特定方向上的密度分布将正比于 $\cos\phi$。

图 11.1-6 画出了物质蒸发速率随蒸发方向与蒸发面法线方向间夹角 ϕ 的变化情况。在图中，与 $\cos\phi$ 对应的曲线对应了式（11.1-14）时的情况，而在实际蒸发源时的情况下，蒸发物质的分布往往与 $n>1$ 时的情况相吻合。这表明，由于被蒸发的物质往往是处于蒸发容器的内部，因而造成被蒸发出来的物质流具有了较式（11.1-14）更为显著的方向性。

由于物质的蒸发现象具有明显的方向性，因此，薄膜沉积的厚度均匀性就成了一个经常需要考虑的问题。需要同时沉积的薄膜的面积越大，则薄膜厚度均匀性的问题就会越

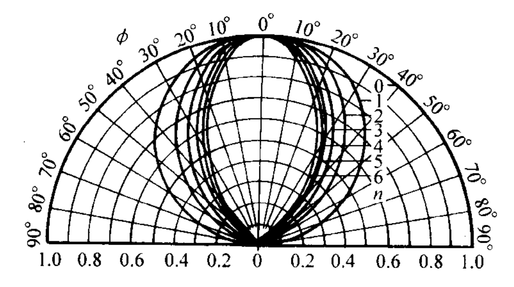


图 11.1-6　面蒸发源蒸发物质的空间角度分布呈 $\cos^n\phi$ 函数形式的变化

突出。

图 11.1-7 画出了对于点蒸发源和面蒸发源［式（11.1-14）和式（11.1-15）］计算得出的薄膜相对沉积厚度随衬底尺寸、衬底距离的变化规律。由图中的曲线看到，点蒸发源所对应的沉积均匀性将稍好于面蒸发源时的情况。这是因为，在点蒸发源的情况下，被蒸发物质在各个方向上是均匀分布地蒸发出来的。加大蒸发源到衬底的距离可以提高薄膜厚度的均匀性。但这种方法不仅会降低薄膜的沉积速率、增加被蒸发物质的损耗，而且还会增加杂质气体对薄膜产生污染的可能性。利用衬底转动的方法可以改善蒸镀法沉积的薄膜的厚度均匀性。

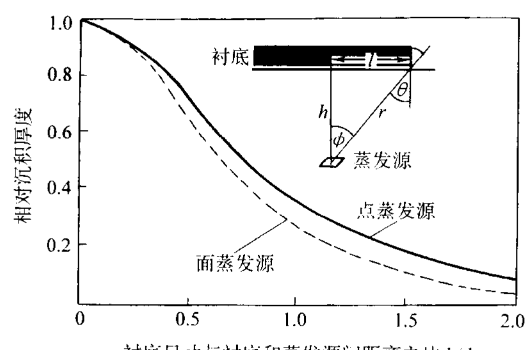


图 11.1-7　点源与面源情况下薄膜相对沉积速率与衬底距离与尺寸的关系

在同时需要蒸镀沉积的样品较多、而每个样品的尺寸相对较小的时候，可以采取图 11.1-8 所示的衬底放置方法来改善样品间薄膜厚度的差别。这种方法使面蒸发源和衬底表面同处在一个圆周上，此时，$\cos\phi = \cos\theta \approx (1/2)\ r/r_0$，其中 r_0 是相应圆周的半径。此时，式（11.1-15）简化为

$$\frac{\mathrm{d}M_s}{\mathrm{d}A_s} = \frac{M_e}{4\pi r_0^2} \qquad (11.1\text{-}16)$$

由于与蒸发源较远的衬底处于较为有利的空间角度，而较近的衬底处于不利的角度位置，因而所沉积的薄膜的厚度与角度 θ 或 ϕ 无关。

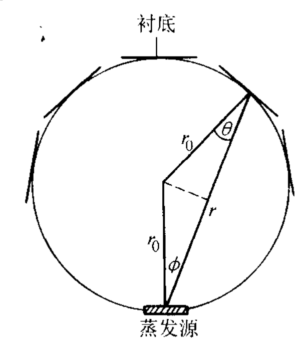


图 11.1-8　提高蒸镀沉积薄膜的厚度均匀性可采取的衬底放置方法

在利用蒸镀法沉积薄膜时，其真空度一般较高。这使得被蒸发物质的原子、分子一般是处于分子流的状态下。因此，当蒸发源与衬底之间存在某种障碍物的时候，沉积的过程将会产生阴影效应，即蒸发出的物质将被障碍物阻挡而不能沉积到衬底上。这种沉积过程的阴影效应可能会破坏薄膜沉积的均匀性。在需要沉积的衬底较为粗糙，甚至具有一些较大的表面浮突时，薄膜的沉积将会受到蒸发源方向性的限制，造成有些部位没有物质沉积，如图 11.1-9a 所示。另一方面，也可以在蒸镀薄膜的时候，有目的地使用一些特定形状的掩膜，从而实现薄膜的选择性沉积，如图 11.1-9b 所示。

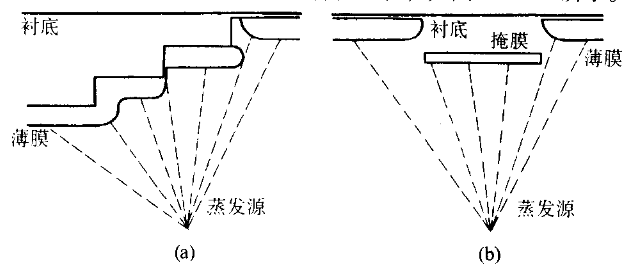


图 11.1-9　沉积的阴影效应以及利用掩膜进行薄膜的选择性沉积

（2）蒸镀薄膜的纯度

薄膜的纯度是人们在制备薄膜材料时十分关心的问题。在蒸镀沉积的情况下，薄膜的纯度将取决于：

1）蒸发源物质的纯度；

2）加热装置、坩埚等可能造成的污染；

3）真空系统中残留的气体杂质。

前面两个因素的影响可以依靠使用高纯物质作为蒸发源以及改进蒸发装置的方法获得解决，而后一个因素则需要从改善设备的背底真空度入手来加以改善。

下面分析在一定的压力条件下，残余气体对于蒸镀沉积薄膜的污染情况。在沉积的过程中，残余气体的分子和蒸发物质的原子将分别射向衬底，并可能同时沉积在衬底上。蒸发物质的沉积速率为

$$G = \frac{\rho N_A s}{M_A} \qquad (11.1\text{-}17)$$

式中，ρ 为沉积物质的密度，s 为厚度沉积速率。残余气体分子的沉积速率可以借助式（11.1-1）求出。由此，可求出气体杂质在沉积物中的浓度为

$$c = \frac{pM_A}{\rho s N_A \sqrt{2\pi M_g RT}} \qquad (11.1\text{-}18)$$

式中，M_A 和 M_g 分别为蒸发物质和残余气体的相对原子质量，p 是残余气体的压力。由上式可以看出，沉积物中杂质气体的含量与残余气体的压力成正比，与薄膜的沉积速度 s 成反比。表 11.1-2 给出了计算得出的氧杂质含量随薄膜沉积速率和真空度的变化情况。在计算时，假设了运动至衬底处的 O_2 分子均会被沉积在薄膜之中。

表 11.1-2　计算得出的氧杂质含量随沉积速率和背底真空度的变化情况

真空中的氧分压 /Pa	沉积速率/$nm \cdot s^{-1}$			
	0.1	1	10	100
10^{-7}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}
10^{-5}	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}
10^{-3}	10	1	10^{-1}	10^{-2}
10^{-1}	1 000	100	10	1

由表 11.1-2 的数据可以看到，要想制备高纯度的薄膜材料，一方面需要改善薄膜沉积时的真空条件，另一方面需



要提高物质的蒸发及薄膜的沉积速率。由于真空蒸镀方法易于做到上述两点，比如，薄膜的沉积速率可以达到 100 nm/s，真空度可以优于 10^{-6} Pa，因而它可以制备出纯度极高的薄膜材料。与蒸镀法相比，下一节将要介绍的溅射法制备的薄膜的纯度一般则要低一些。这是因为在溅射法中，薄膜的沉积速度一般要比蒸镀法低一个数量级以上，而真空度往往要相差五个数量级左右。

1.3　真空蒸发装置

真空蒸镀法所采用的设备根据其使用目的不同可能有很大的差别，从最简单的电阻加热蒸镀装置到极为复杂的分子束外延设备，都属于真空蒸镀薄膜沉积装置的范畴。在蒸镀沉积装置中，最重要的组成部分是物质的蒸发源，根据其加热原理可以将其分为以下几种类型。

（1）电阻蒸发装置

应用最普遍的一种蒸发加热装置是电阻式的加热装置。对于加热用的电阻材料，要求其具有使用温度高、在高温下的蒸气压较低、不与被蒸发物质发生化学反应、无放气现象和不会造成其他污染、具有合适的电阻率等。这导致在实际中使用的电阻加热材料主要是一些难熔金属，如 W、Mo、Ta 等。

将 W 丝制成各种等直径或不等直径的螺旋状，即可作为蒸发源的加热装置。在熔化后，被蒸发物质或与 W 丝形成较好的浸润，靠表面张力保持在螺旋状的 W 丝之中，或与 W 丝完全不浸润，被 W 丝的螺旋部分所支撑。显然，W 丝一方面起着加热元件的作用，另一方面还起着支撑被加热物质的作用。

对于不能使用 W 丝装置加热的被蒸发物质，如一些材料的粉末等，可以考虑采用难熔金属板制成的舟状加热装置。

选择加热装置时需要考虑的问题之一是被蒸发物质与加热材料之间发生化学反应的可能性。很多物质会与难熔金属发生化学反应。在这种情况下，可以考虑使用表面涂有一层 Al_2O_3 的加热体。另外，还要注意防止被加热物质的放气过程可能引起的物质飞溅。

一些常见的电阻式蒸发装置如图 11.1-10 所示。

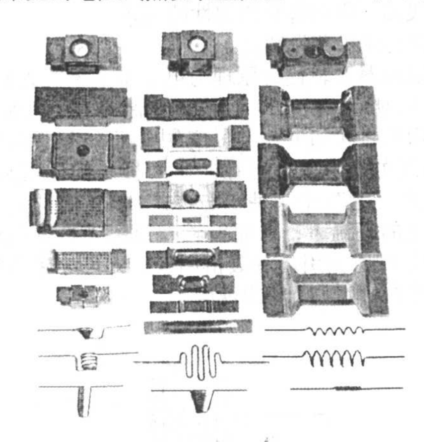


图 11.1-10　各种电阻式蒸发装置

应用各种材料，如高熔点氧化物、高温裂解 BN、石墨、难熔金属等制成的坩埚也可以作为蒸发容器。这时，对被蒸发物质的加热可以采取两种不同是方式，即普通的电阻加热法和高频感应加热法。前者依靠缠于坩埚外的电阻丝进行加热，而后者依靠感应线圈在被加热物质中或在坩埚中感生出感应电流来实现对蒸发物质的加热。显然，在后者的情况下，需要被加热物质或坩埚本身具有一定的导电性。

（2）电子束蒸发装置

电阻加热装置的缺点之一是坩埚、加热元件以及各种支撑部件可能对被加热物质形成污染。另外，电阻加热法对加热功率或加热温度也有一定的限制。因此，电阻加热法不适用于高纯或难熔物质的蒸发。电子束蒸发装置正好克服了电阻加热法的上述两个不足，因而它已成为蒸镀法高速沉积高纯物质薄膜的一种主要加热方法。实验室应用的电子束蒸发装置的功率一般为 10 kW 左右，而工业生产中使用的电子束蒸发装置的功率可以高达数百 kW，以满足工业上对于大面积薄膜高速沉积的需要。

如图 11.1-11 所示，在电子束加热装置中，被加热的物质被放置于水冷的坩埚之中，电子束只轰击到其中很少的一部分物质，而其余的大部分物质在坩埚的冷却作用下，保持在很低的温度下，即这部分被蒸发物质实际上变成了被蒸发部分物质的坩埚。因此，电子束蒸镀沉积方法可以做到避免坩埚材料的污染。在同一蒸镀沉积装置中可以安置多个坩埚，这使得人们可以同时或分别蒸发和沉积多种不同的物质。

在图 11.1-11 所示的装置中，由加热的灯丝发射出的电子束受到数千伏的加速电压的加速，并在横向磁场的作用下偏转 270°后到达被轰击的坩埚处。使用磁场偏转的方法可以避免炽热灯丝的蒸发对于薄膜沉积过程造成污染。

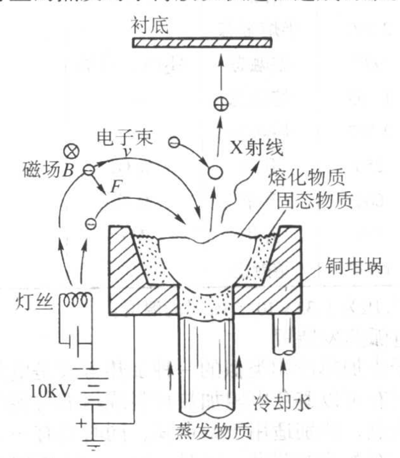


图 11.1-11　电子束蒸发装置的示意图

在上述的电子束蒸发装置中，电子束能量的大部分要被坩埚的水冷系统所吸收，因而其热效率较低。在有些装置中，将被蒸发物质装置在耐高温的陶瓷坩埚中，这样可以避免冷坩埚降低整个装置的热效率。

表 11.1-3 汇集了常见的薄膜材料，包括各种纯金属、合金、氧化物和各种其他化合物材料的蒸发参数，如适合的加热方式、加热温度以及适用的坩埚材料等。

表 11.1-3　常见物质热蒸发的工艺参数

物质	最低蒸发温度①/℃	蒸发源状态	坩埚材料	电子束蒸发时的沉积速率/$nm\cdot s^{-1}$
Al	1 010	熔融态	BN	2
Sb	425	熔融态	BN，Al_2O_3	5
As	210	升华	Al_2O_3	10
Be	1 000	熔融态	石墨，BeO	10
B	1 800	熔融态	石墨，WC	1
Cd	180	熔融态	Al_2O_3，石英	3
CdS	250	升华	石墨	1
CaF_2	—	半熔融态	—	3
C	2 140	升华	—	3



续表 11.1-3

物质	最低蒸发温度①/℃	蒸发源状态	坩埚材料	电子束蒸发时的沉积速率/nm·s⁻¹
Cr	1 157	升华	W	1.5
Co	1 200	熔融态	Al_2O_3，B_2O_3	2
Cu	1 017	熔融态	石墨，Al_2O_3	5
Ga	907	熔融态	石墨，Al_2O_3	—
Ge	1 167	熔融态	石墨	2.5
Au	1 132	熔融态	BN，Al_2O_3	3
In	742	熔融态	Al_2O_3	10
Fe	1 180	熔融态	Al_2O_3，B_2O_3	5
Pb	497	熔融态	Al_2O_3	3
LiF	1 180	熔融态	Mo，W	1
Mg	327	升华	石墨	10
MgF_2	1 540	半熔融态	Al_2O_3	3
Mo	2 117	熔融态	—	4
Ni	1 262	熔融态	Al_2O_3，B_2O_3	2.5
玻莫合金	1 300	熔融态	Al_2O_3	3
Pt	1 747	熔融态	石墨	2
Si	1 337	熔融态	B_2O_3	1.5
Ta	2 590	半熔融态	—	10
Sn	997	熔融态	Al_2O_3，石墨	1
Ti	1 453	熔融态	—	2
W	2 757	熔融态	—	2
Zn	250	升华	Al_2O_3	5
ZnSe	660	升华	石英	—
ZnS	300	升华	Mo	—
Zr	1 987	熔融态	W	2

① 蒸气压为 1.33×10^{-2} Pa 时的温度。

(3) 电弧蒸发装置

与电子束加热法相类似的一种加热方式是电弧放电加热法。它也具有可以避免电阻加热材料或坩埚材料污染，加热温度高的特点，特别适用于熔点高，同时具有一定导电性的难熔金属、石墨等的蒸发。同时，这一方法所用的设备比电子束加热装置简单，因而是一种较为廉价的蒸发装置。

如图 11.1-12 所示，在电弧蒸发装置中，使用欲蒸发的材料制成一对放电电极。在薄膜沉积时，依靠调节真空室内两电极间距的方法来点燃电弧，而瞬间的高温电弧可使电极端部产生物质的蒸发从而实现其沉积。控制电弧的点燃时间或点燃次数可以控制薄膜的厚度。

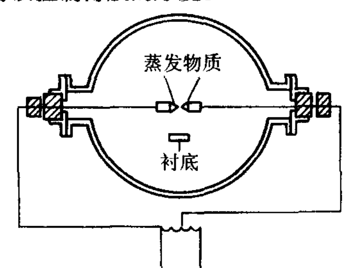


图 11.1-12　电弧蒸发装置的示意图

电弧加热法既可以采用直流加热法，又可以采用交流加热法。这种方法的缺点之一是在放电过程中容易产生微米量级大小的电极颗粒飞溅，影响被沉积薄膜的均匀性。

(4) 脉冲激光蒸发装置

使用高功率的激光束作为能源进行薄膜的蒸镀沉积的方法被称为激光蒸镀沉积法。显然，这种方法具有加热温度高，可避免坩埚污染，材料的蒸发速率高，蒸发过程容易控制、对被蒸发物质没有导电性能要求等特点。在实际应用中，多使用波长短的脉冲激光器作为加热物质的光源，如波长处于紫外波段、波长为 248 nm、脉冲宽度为 20 ns 的 KrF 准分子激光等。在倾斜入射的激光束的作用下，包含离子、电子和中性粒子在内的被蒸发物质将在垂直于蒸发表面的方向上形成有一定发散度的等离子体束流，后者将在真空中高速飞向衬底并沉积成为薄膜。由于在蒸发过程中，高能激光光子可在瞬间将能量直接传递给被蒸发物质，因而与普通蒸镀法时的情况相比，激光蒸镀法产生的粒子一般具有较高的能量，其数值大约处于 1 ~ 100 eV 的范围内。

如图 11.1-13 所示，在激光加热方法中，需要采用特殊的窗口材料将激光束引入到真空室中，并要使用透镜或凹面镜等将激光束聚焦至被蒸发材料上，有时还需要使激光束在被蒸发物质上进行适当的反复扫描。针对不同波长的激光束，需要选用具有不同光谱透过特性的窗口和透镜材料。

激光加热方法特别适用于蒸发那些成分比较复杂的合金或化合物材料，比如近年来研究较多的高温超导材料 $YBa_2Cu_3O_7$，铁电陶瓷、铁氧体陶瓷等。这是因为，高能量的激光束可以在较短的时间内将物质的局部加热至极高的温度并使其发生瞬间的蒸发，在此过程中被蒸发物质仍能保持其原来的化学组成。另外，当需要沉积的薄膜是被蒸发物质的某种化合物时，还可以采取向沉积室内通入相应活性气体的方法，使沉积物与活性气体发生化学反应，以形成所需的化合物薄膜。

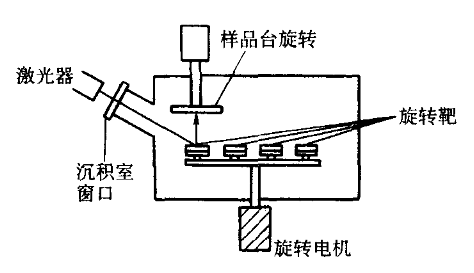


图 11.1-13　激光蒸发装置的示意图

激光蒸镀法也存在容易产生尺寸为 0.1 ~ 10 μm 大小的物质颗粒飞溅，影响薄膜均匀性的问题。

(5) 空心阴极蒸发装置

空心阴极蒸发装置的原理与电子束蒸发装置较为相似。如图 11.1-14 所示，在中空金属 Ta 管制成的阴极和被蒸发物质制成的阳极之间加上一定幅度的电压，并在 Ta 管内通入少量的 Ar 气的情况下，可在阴阳两极之间引发放电现象。这时，Ar 离子的轰击会使部分 Ta 管的温度升高并维持在 2 000 K以上的高温下，从而能够发射出大量的热电子。将热电子束从 Ta 管内引出并轰击阳极，即可导致阳极物质的热蒸发，并在衬底上沉积出薄膜。

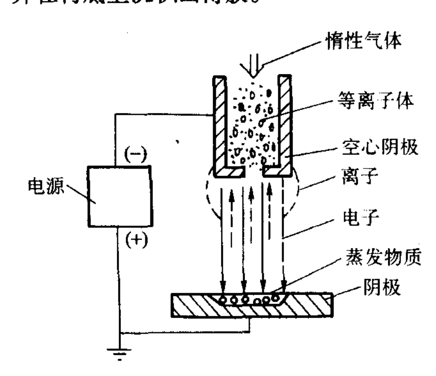


图 11.1-14　空心阴极电弧蒸发装置的示意图



空心阴极蒸发源的特点之一是空心阴极可提供数安培至数百安培的高强度的电子流，因而可以提高物质的蒸发以及薄膜的沉积速率。另一方面，高强度的电子流可使得被蒸发出来的物质原子进一步发生离化，从而生成高密度的被蒸发物质的离子。这样，若在阳极与衬底之间加上一定幅度的偏置电压的话，即可以使被蒸发物质的离子轰击衬底，从而影响薄膜的沉积过程，改善薄膜的微观组织和性能。

与上述多种蒸发方法不同，空心阴极工作时需要维持有 $1\sim10^{-2}$ Pa 的气压条件。另外，空心阴极在产生高强度电子流的同时，也容易产生阴极的损耗和蒸发物质的飞溅。

(6) 分子束外延技术

有时，人们需要尽量提高薄膜的晶体质量，以满足特殊应用对于薄膜性能的高要求。在这些应用场合中，最有代表性的是半导体器件制造技术中对于生长单晶薄膜材料的苛刻要求。为了保证薄膜结构的完整性，单晶薄膜经常是被沉积在结构完整性极佳的单晶衬底之上，而且薄膜的晶体学点阵与衬底的晶体学点阵还要保持有高度的连续性。我们称这种依附于单晶衬底而生长出来的单晶体薄膜为外延薄膜。

薄膜外延生长的条件较为苛刻，其最基本的条件除了要有高质量的衬底以外，最重要的条件还包括较高的生长温度和较低的沉积速率两方面的条件。这是因为温度越高，则薄膜形成新的核心的临界尺寸就越大，形成新的核心的能垒也就越高。而沉积速率越低，则沉积粒子的扩散时间就越长，薄膜的晶体完整性也就越高。

图 11.1-15 绘出了在 NaCl 衬底上沉积 Cu 薄膜时，薄膜的组织与沉积温度以及沉积速率之间的关系。采用相同的方法也可以作出其他薄膜 - 衬底情况下，薄膜组织与沉积工艺参数间的关系图。由图 11.1-15 可以看到，在高温、低速的情况下，在 NaCl 衬底上可以获得单晶的 Cu 薄膜，而在相反的情况下则只能得到多晶状态的 Cu 薄膜。

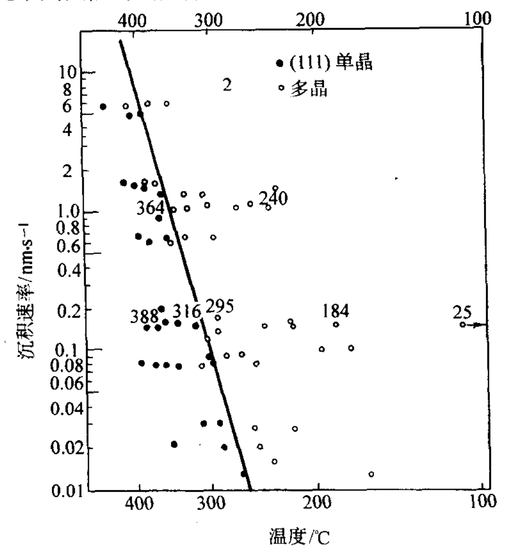


图 11.1-15　在 NaCl (111) 衬底上沉积 Cu 薄膜时，薄膜结构与衬底温度以及沉积速率之间的关系

外延薄膜的气相沉积技术仍可依其原理分为物理气相沉积技术和化学气相沉积技术两大类。外延薄膜的物理气相沉积技术被称之为分子束外延（MBE）技术，而外延薄膜的化学气相沉积技术则属于本篇第 2 章将要介绍的气相外延（VPE）方法。

分子束外延技术是近年获得迅速发展的材料外延生长技术。从原理上讲，这一方法可以被认为是物理气相沉积的一种改进形式。如图 11.1-16 所示，分子束外延设备的基本组成部分除了包括超高真空系统，一系列高度可控的高真空蒸发源以外，还配备有薄膜结构和成分的实时分析系统。

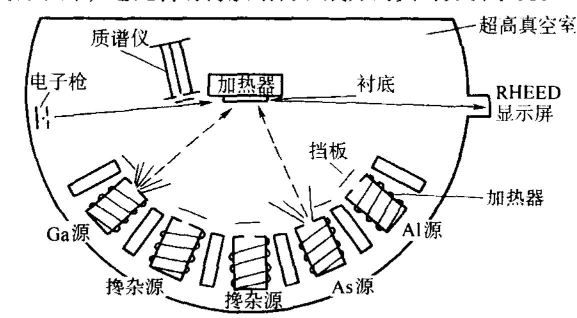


图 11.1-16　分子束外延设备的示意图

在分子束外延装置中，可以由热蒸发源或电子束蒸发源同时提供多束可控的原子或分子束，它们在高真空中射向衬底，进而实现薄膜材料的沉积。另外，在系统中还可以引入可直接裂解的气体如 AsH_3、PH_3 或金属有机化合物等，让它们在热裂解以后成为原子束射向衬底。

由于分子束外延是在 10^{-8} Pa 的超高真空环境下进行的，因而它可以容忍很低的薄膜沉积速率而不必考虑污染的问题。采用高度可控的蒸发源可保证在薄膜沉积过程中，沉积层的生长可以被控制在一个原子层的精度范围内。

(7) 反应蒸镀和活化反应蒸镀技术

在利用真空蒸镀法制备化合物薄膜时，既可以直接使用化合物作为蒸发源，也可以考虑采用所谓的反应蒸镀法，即只蒸发化合物所需的金属元素，并在蒸发的同时，向薄膜沉积室内通入相应的活性气体，使金属组元在沉积成为薄膜的同时，与活性气体发生化学反应，形成所需要的化合物薄膜。这种薄膜蒸镀法被称之为反应蒸镀法。它多被用于制备各种金属的氧化物、氮化物、碳化物等的薄膜。表 11.1-4 列举了应用反应蒸镀法可以制备的化合物薄膜的实例。

表 11.1-4　反应蒸镀法制备化合物薄膜的实例

氧化物	Al_2O_3，Cr_2O_3，SiO_2，TiO_2，SnO_2
氮化物	AlN，TiN，CrN，ZrN，NbN，TaN，Si_3N_4
碳化物	TiC，SiC，WC，TaC，NbC

由表 11.1-4 可见，由反应蒸镀法制备的化合物大多是一些高熔点的物质。按照薄膜的生长理论，对于这类具有较高熔点的化合物，除非薄膜的沉积温度很高，否则蒸镀法所获得的薄膜往往显示出一种含有大量显微孔洞的细纤维状的疏松组织。显微孔洞的大量存在对薄膜的一系列性能，如密度、硬度、薄膜附着力和抗腐蚀性能等都会产生影响。导致化合物薄膜中含有大量孔洞的原因在于蒸镀过程中，参与沉积的气相粒子只具有很低的能量，并且薄膜的沉积温度较低。低能量和低温条件使被沉积的粒子在形成薄膜的时候只具有有限的表面扩散能力。另外，低能量和低温的条件还会导致所形成的化学物质发生成分的偏离。这是因为，化学反应往往需要克服一定的能量势垒，而单纯的真空蒸发过程产生的粒子能量较低，不足以克服这一能量势垒，这使得在薄膜表面处发生的化学反应过程进行得不很彻底。

多数真空蒸镀的方法都具有沉积粒子能量较低的缺点。表 11.1-5 列出了真空蒸镀法产生的粒子的能量典型值以及其与物质原子之间键合能量的比较。显然，与物质原子间的键合能相比，一般蒸镀法产生的粒子能量较低，后者在薄膜沉积过程中所能够起到的作用也较小。

在不能显著提高薄膜的沉积温度的情况下，采用某种方法以提高入射到衬底表面的粒子的能量，从而对薄膜的沉积过程施加影响，是改善薄膜结构与性能的有效手段。例如，

表 11.1-5　蒸发粒子的能量与物质键合能的比较

能　量　项	能量/eV
蒸发粒子动能	
300 K 时	0.038
2 200 K 时	0.28
物质的键合能	
Si—Si 固体键合能	3.29
N—N 气体分子键合能	9.83

利用图 11.1-17 所示的装置，在使用坩埚或电子束蒸发金属的同时，在蒸发源与衬底之间利用热阴极与阳极之间产生放电等离子体的方法，让被蒸发出来的金属蒸气在通过等离子体区时发生部分的离化，可有效提高沉积粒子的活性；另外，让这些金属离子被施加在衬底上的偏压所加速，从而进一步提高粒子的平均能量，可有效地影响薄膜的沉积过程，改善化合物薄膜的致密性和各项使用性能。这种使用等离子体方法影响薄膜的沉积过程和薄膜性能的技术即被称为活化蒸镀法。与此相对应，若在使用某种等离子体活化手段的同时，引入某种活性气体，使其与被沉积物质发生化学反应并生成化合物薄膜的话，则应被称为活化反应蒸镀法。

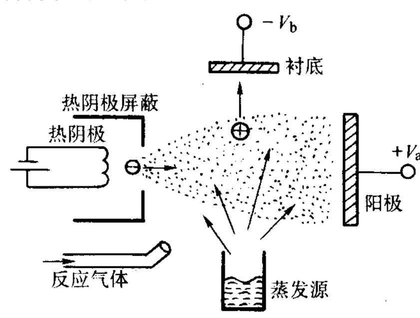


图 11.1-17　活化反应蒸镀沉积装置的示意图

在上述被称之为活化反应蒸镀（ARE）法的技术中，衬底可以接地或处于浮动电位，也可以是处于正偏压或负偏压下。当衬底处于负偏压时，活化等离子体产生的大量离子将对薄膜产生轰击效应，从而改善薄膜的显微结构。这种技术即是第 3 节将要介绍的结合了蒸镀、溅射、等离子体活化等多种物理手段的离子镀方法。

1.4　真空蒸镀薄膜沉积技术的应用实例

真空蒸镀薄膜制备技术的典型特点包括：

1）薄膜的沉积速率较高；

2）薄膜的纯度易于保证。

但是，真空蒸镀方法也具有不宜于制备成分较为复杂，尤其是含有平衡蒸气压差别较大的不同元素的薄膜，低温下制备的薄膜的致密性和对衬底的附着力较差等缺点。

作为最早发展起来的薄膜制备方法，真空蒸镀法最适合于被用于制备成分较为简单、薄膜纯度要求较高的各类金属和化合物的薄膜。尤其是真空蒸镀技术具有薄膜沉积速率高的特点，更使它成为了薄膜材料制备技术中的首选技术。特别值得指出的是，结合了现代超高真空技术、控制技术和分析技术的半导体薄膜的分子束外延技术应该被视为是真空蒸镀技术的一个全新的分支。

本节选取了两个实例，从一个侧面介绍了真空蒸镀法在制备薄膜材料时所具有的基本特点。

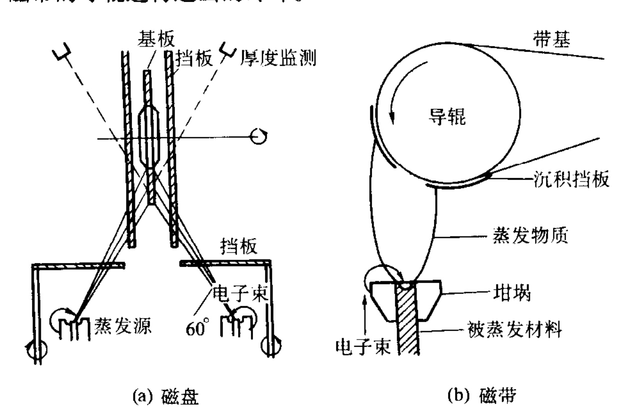
（1）金属磁记录薄膜

磁存储技术在当代科学技术中占据着重要的地位，而薄膜磁存储介质是磁存储技术所需要的关键材料之一。与磁粉涂布型磁记录介质相比，磁性薄膜记录介质的饱和磁化强度较高，磁性能也更为均匀，这些均有利于信息存储密度的提高。下面，我们对磁记录用磁性薄膜的真空蒸镀方法加以简要的讨论。

在平行磁记录的情况下，要求材料的磁化矢量均是沿着薄膜表面排列的，这就要求薄膜本身具有处于平面内的磁各向异性。此外，薄膜应具有典型的硬磁性质，即饱和磁化强度要高、剩余磁感应强度要高，而矫顽力水平则要处于一个适当的水平。另外，为了提高信号读出时的信噪比，还要求薄膜中各个磁性晶粒之间最好能够相互隔离，在发生磁畴偏转时不产生相互的影响。

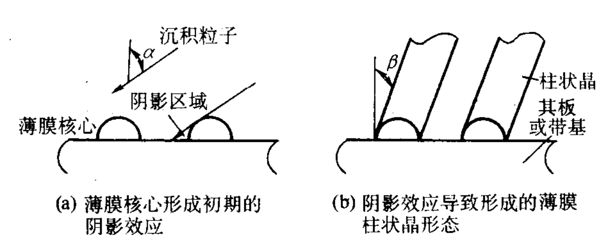
为了达到上述目的，在磁性薄膜的制造技术中采用了特殊的蒸镀方法。图 11.1-18a 所示的是硬磁盘磁性薄膜制造方法的示意图。在对 Al－Mg 合金制成的磁盘衬底进行适当的抛光与表面处理之后，使用真空蒸镀的方法在其上沉积一层具有适当磁各向异性、厚度为 200 nm 左右的 CoNi 合金薄膜。为了使薄膜具备所需的平面各向异性，采取了倾斜蒸镀，即使从蒸发源蒸发出来的粒子流倾斜地沉积到衬底表面的方法。这样做的原因是要如图 11.1-19 所示的那样，使已经沉积下来的薄膜核心对后沉积来的粒子产生阴影遮挡效应，造成在逐次沉积下来的薄膜内，其柱状晶沿某一角度产生倾斜，从而控制了薄膜内柱状晶的生长方向，使薄膜产生了一定程度的平面磁各向异性。

如图 11.1-18b 所示，上述的方法也被用于制造录像磁带的磁性薄膜。此时，也需要采用倾斜蒸镀的薄膜制备方法。由电子束蒸发出来的 CoNi 合金蒸气将从特定的角度入射并沉积到聚乙烯衬底之上。合适的衬底运动方向将导致在衬底上形成一定倾斜度的柱状晶，从而提高薄膜的矫顽力和剩余磁化强度。为了降低薄膜沉积时的衬底温度，还需要对缠绕磁带的导辊进行适当的冷却。



(a) 磁盘　　(b) 磁带

图 11.1-18　真空蒸镀法制造磁盘与磁带过程的示意图



(a) 薄膜核心形成初期的阴影效应　　(b) 阴影效应导致形成的薄膜柱状晶形态

图 11.1-19　倾斜蒸镀沉积时的阴影效应

在倾斜蒸镀薄膜的同时，还要向真空室内充入适量压力的氧气。这样做的目的是要使薄膜的柱状晶之间生成一层薄薄的氧化物层，它的形成可将每个柱状晶分隔开来，从而提高磁性晶粒之间的隔离程度。

图 11.1-20 是应用倾斜蒸镀法制备的 CoNi 合金磁带薄膜

的透射电子显微图像。由图可见，薄膜的晶粒生长方向不仅发生了倾斜，而且其倾斜角度在其厚度方向存在连续的变化。这是因为，在图 11.1-18b 所示的装置中，磁带衬底在薄膜的沉积过程中也处在于不断的运动之中，这导致了在薄膜的厚度方向上，薄膜沉积时的倾斜角度在发生连续的变化。

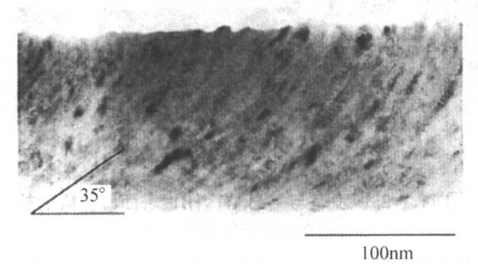


图 11.1-20　倾斜蒸镀沉积的磁带薄膜的断面透射电子显微像

图 11.1-21 是上述磁带在不同读出方向上的响应曲线。在实验中，不同的读出方向仅仅改变了磁带与磁头间的相对运动方向。显然，磁带的频率响应在正向读出的情况下较高。

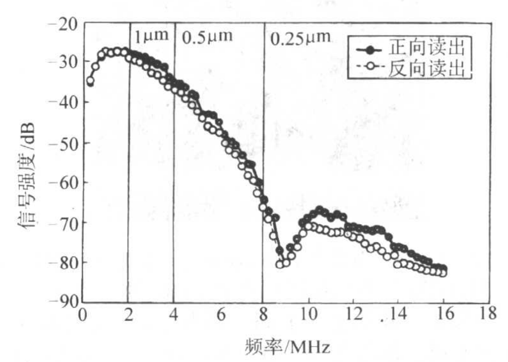


图 11.1-21　倾斜蒸镀沉积的磁带在不同方向读出条件下的响应曲线

图 11.1-22 是在不同读出方向时，磁性薄膜的运动方式的示意图以及对应的磁性薄膜的磁力显微图像。此时，为了揭示磁带响应差别产生的原因，磁带上记录了频率为 2 MHz 的磁性信号，其相应的磁畴间距应等于 1 μm。由两种情况下磁畴的磁力显微镜像可以清晰地看出，在薄膜磁畴的倾斜方向与薄膜柱状晶的倾斜方向相一致时，薄膜内的磁畴清晰分明。反之，两者的倾斜方向不一致时，磁畴的清晰程度较差。这表明，倾斜蒸镀方法在提高薄膜的磁性能方面发挥了重要的作用。

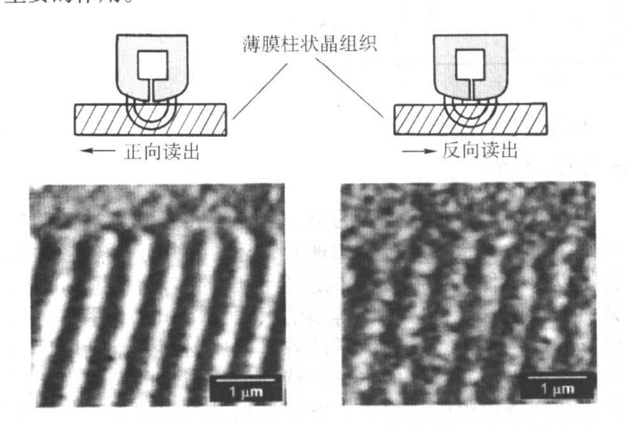


图 11.1-22　磁带的读出方向与不同读出方向时磁带内磁畴的磁力显微图像

(2) 热障陶瓷涂层

热障涂层是工业中重要的一种材料保护涂层。例如，现代航空发动机中的关键部件的使用温度越来越高，这意味着其不仅要在高的使用温度下保持高的强度和韧性，同时还要防止其在高温氧化环境中产生性能的退化。针对这种情况，一个行之有效的方法就是对其施加热障涂层（thermal barrier coating）。

通常，热障涂层的厚度为数百微米，它一般是由一层金属涂层和一层氧化物陶瓷涂层共同组成的复合涂层。金属涂层的作用首先是在金属部件与陶瓷涂层之间提供一个过渡层，从而提高整个热障防护层对基底材料的附着力。同时，致密性较高的金属涂层还具有保护基底材料和涂层界面不被氧化的重要作用。

氧化物陶瓷涂层的作用在于它提供较低的热导率，因而可有效地降低高温部件的实际温度，从而达到提高部件使用温度的目的。例如，在涡轮发动机的关键部位上喷涂 200 μm 厚的 ZrO_2，即可使被涂层的部位的温度降低约 100℃。

制备热障陶瓷涂层的方法主要有两种。第一种方法是利用热喷涂技术制备具有一定空隙率的陶瓷涂层。涂层中含有的空隙有利于降低涂层的热导率。但是，由于陶瓷涂层与基底金属的热膨胀系数差别较大，而这种差异会在陶瓷涂层中诱发热应力并导致涂层的破坏与剥落。热障涂层的第二种制备方法是采用真空电子束蒸镀技术。此时，所制备的涂层具有垂直于界面方向发育的柱状组织，而柱状组织的结合部可以在温度变化的情况下舒缓由于热膨胀所导致的热应力。因此，采用电子束蒸镀法制备热障陶瓷涂层有利于提高涂层的可靠性。但另一方面，与热喷涂涂层含有的较高的空隙率相比，蒸镀涂层的空隙率较低，因此其热导率较高。

下面，我们讨论一种新的陶瓷热障陶瓷涂层的制备方法。在这种方法中，利用了控制基底材料运动方式的方法，在部件上沉积上一层空隙率很高、热导率较低的陶瓷涂层。测量数据表明，如此制备的热障陶瓷涂层的热导率可比普通陶瓷涂层降低 80% 以上。

为了降低热障陶瓷涂层的热导率，同时为了保持其抵抗热应力的能力，采用一种被称为略角蒸镀的方法。图 11.1-23 是略角电子束蒸镀方法的示意图。其中，衬底与蒸发源间的相对方位可以靠变化方位角 θ 予以调整。

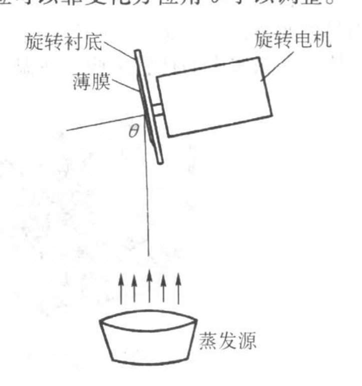
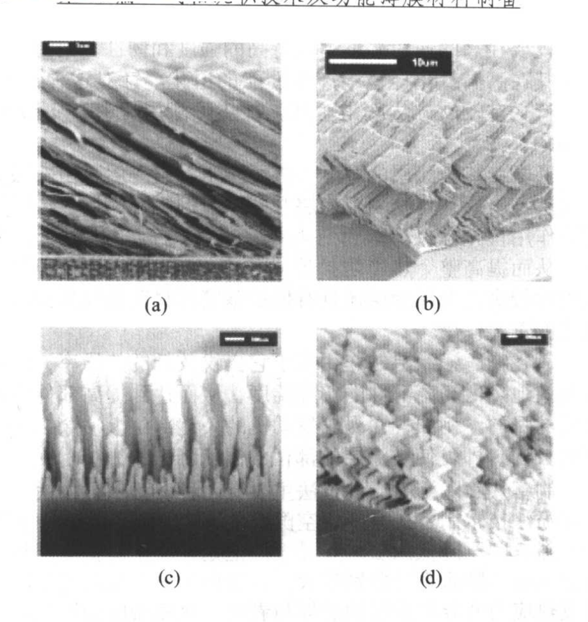


图 11.1-23　热障陶瓷涂层真空蒸镀方法的示意图

在较大倾角（$\theta \approx 80°$）蒸镀沉积的条件下，沉积过程会由于阴影效应而使涂层中生成一种独特的孔洞结构。这是因为后沉积的物质会由于先沉积的物质的阻挡而不能填入到涂层的空隙处。因此，随着涂层厚度的增加，涂层会形成各自独立发展的柱状组织，在其间含有数量巨大的空洞。沉积时的倾角越大，则空洞的比例也越高，甚至使涂层的相对密度只达到致密涂层的 15% 左右。

在略角蒸镀沉积的同时，使被涂层部件沿其对称轴转动，可导致涂层柱状组织的生长方向也发生不断的旋转，产生一种螺旋状的复杂柱状结构。与此相似，变换衬底的运动方式，可以制备出图 11.1-24 所示的各种各样的含有大量空洞的涂层结构。



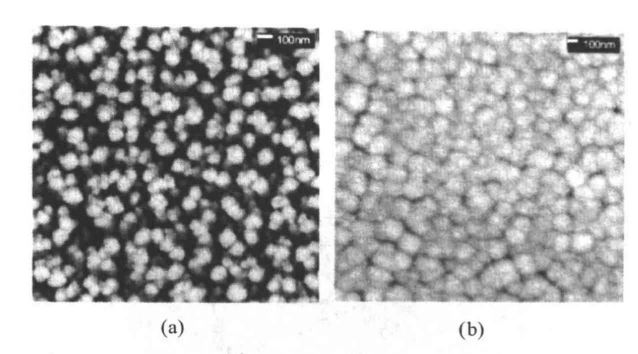
(a) (b)

(c) (d)

图 11.1-24 利用略角蒸镀方法获得的各种热障 ZrO_2 陶瓷涂层的断面形貌

为了使上述的涂层结构也能够具有足够的强度，并使热气流不会通过空洞结构直接进入涂层内部，还可以在上述涂层中制备出一些致密度较高的涂层部分。这样的致密涂层部分可以采用逐渐降低倾角角度，直至涂层蒸镀方向垂直于部件表面时为止。随着倾角的减小，涂层沉积时的阴影效应会不断降低。此时，沉积物质被阴影效应所阻挡的几率减小，涂层中空洞的比例降低，直到形成一层致密度较高的表面覆盖层为止。图 11.1-25 是没有沉积上述表面覆盖层和已经沉积有上述表面覆盖层的陶瓷涂层的表面形貌。由图可见，在沉积了表面覆盖层以后，涂层表面的空隙率大为降低。

当然，上述沉积过程还可以根据需要不断变换。例如，使蒸镀沉积的倾角在大角度和垂直角度之间不断变化，即可以得到如图 11.1-26 的一种致密与疏松层相间的涂层结构。这种涂层结构具有两个优点。第一，它保持了蒸镀涂层可以舒缓热应力的特点。涂层中的柱状结构可在温度发生变化时



(a) (b)

图 11.1-25 没有与（a）有（b）表面覆盖层的热障陶瓷涂层的表面形貌

使热应力得到释放。第二，致密层之间的封闭型孔洞有利于降低涂层的热导率。

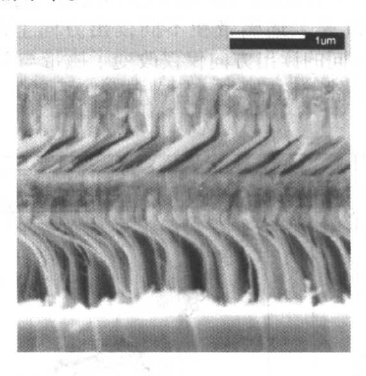
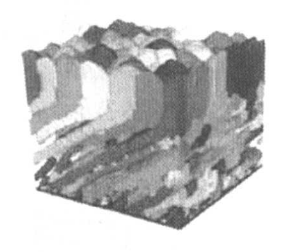
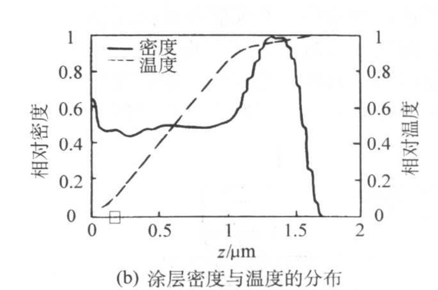


图 11.1-26 致密与疏松层相间的涂层的断面形貌

图 11.1-27a 为数值模拟得到的在 82°倾角条件下沉积的 ZrO_2 涂层形态，其厚度为 1 μm，而其上部含有 300 nm 厚度的表面致密层。模拟表明，略角沉积时，涂层的相对密度只有 46%，而垂直沉积时，涂层的相对密度则可达到 91%。模拟获得的上述涂层的密度与其内部的温度分布如图 11.1-27b 所示。模拟结果表明，在涂层中密度较低的部分中，温度的梯度要远高于密度较高的部分。整体看来，涂层的热导率只有致密涂层的 18%左右。



(a) 涂层的结构模型



(b) 涂层密度与温度的分布

图 11.1-27 陶瓷热障涂层的模拟结果

对陶瓷涂层进行的热导率测量表明，略角沉积的涂层的室温热扩散率为 0.000 5 ~ 0.000 8 cm^2/s，只达到致密涂层的 9% ~ 15%。这一结果与数值模拟获得的结果相吻合。

2 溅射技术

薄膜物理气相沉积技术的第二种方法是溅射法。这种方法利用带有电荷的离子在电场中加速后具有一定动能的特点，将离子引向由欲被溅射的物质制成的靶电极。在离子能量合适的情况下，入射离子将在与靶材表面原子的碰撞过程中将后者溅射出来。这些被溅射出来的原子将带有一定的动能，并且会沿着一定的方向射向衬底，从而达到沉积成为薄膜的目的。

溅射法薄膜沉积技术的第一个特点在于其可被方便地用于制备各种金属与合金的薄膜，还可被用于制备各种化合物以及多种不同物质有机组合而成的多层薄膜。再者，溅射法很适宜于被应用于薄膜的大面积沉积，利用它可以很方便地制备出宽度达数米的各种薄膜材料，且其厚度的均匀性可以达到很高的水平。特别值得指出的是，由于溅射法在制备薄膜的过程中，参与沉积过程的粒子一般均带有相当的能量，因此相对于真空蒸镀法制备的薄膜来讲，溅射法制备的薄膜较为致密、且其附着力也较高，而这些性质也正是大多数应用场合中薄膜材料需要具备的基本性质。这些优点均使得溅射法成为众多薄膜材料制备技术中的一种重要的方法。

由于在溅射法薄膜沉积的过程中，离子溅射现象与等离子体的产生或气体的放电现象密切相关，因此，我们将在本节中首先讨论气体的放电现象，其后再对各种薄膜的溅射制备方法进行较为详尽地讨论。

2.1 气体放电现象与等离子体

气体放电现象是薄膜溅射现象的物理基础。气体放电过程的开始意味着部分的气体分子被分解为可以导电的离子与电子，即形成了等离子体。溅射方法所利用的等离子体属于弱电离的低温等离子体，它含有的离子、电子的数目只占气体分子总数的 10^{-4} 左右。尽管如此，此时等离子体中的电子在吸收了外电场提供的能量以后，已经可以不断地复制出新的电子和离子来。

假设我们研究的是真空容器中压力为 p 的气体的放电情况。图 11.1-28 是在对容器中的两电极施加直流电压的情况下，不同的气体发生放电击穿所需要的电压随气压 p 和电极间距 d 的乘积的变化情况。由图可见，要实现气体的放电击穿，需要满足一定的压力条件。例如，当电极间距为 3 cm 时，最容易发生气体击穿的气体压力大约是 30 Pa。气体压力过低或者电极间距过小时，电子很容易跨越电极之间的空间而没有发生与气体分子的碰撞；压力过高时，电子与气体分子的碰撞又过于频繁，电子不能获得足够的能量，也不足以引起气体分子的电离。因此，只有当气体压力与电极间距的乘积 $p\text{-}d$ 为特定数值时，气体才最容易发生放电击穿。描述这一规律的曲线，即图 11.1-28，被称为帕邢（Paschen）曲线，而相应的实验规律被称之为帕邢定律。

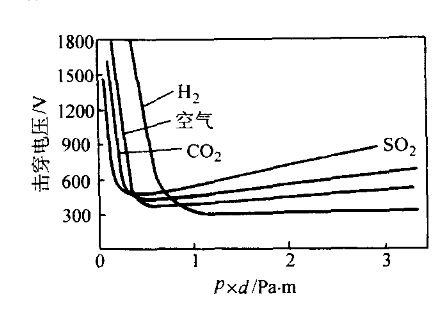


图 11.1-28 各种气体辉光放电的帕邢曲线

放电击穿之后的气体已成为具有一定导电能力的等离子体，它是一种由离子、电子以及中性原子和原子团组成，而宏观上对外呈现出电中性的物质存在形式。溅射法薄膜制备技术应用的等离子体属于辉光放电等离子体，其中电离粒子的密度以及粒子的平均能量均较低，而放电的电压则较高。此时，质量较大的重粒子，包括离子、中性原子和原子团的能量远远低于质量极小的电子的能量。因此，它是一种处于非平衡状态的等离子体。

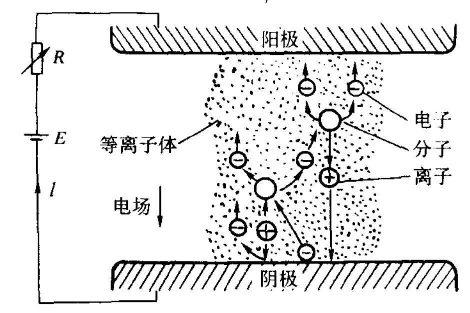
具体对于 1 Pa 左右压力条件下的辉光放电等离子体来讲，由理想气体的状态方程可以求出电子、离子与中性粒子的总密度应该等于 3×10^{14} 个/cm^3 左右。但在这些粒子之中，只有大约 10^{-4} 比例的粒子是带电的电子和离子。

（1）气体放电现象的描述

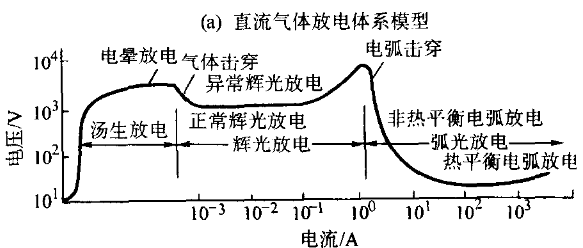
下面借助图 11.1-29a 的直流气体放电体系，讨论一下气体的放电过程。在阴阳两极之间由电动势为 E 的直流电源提供电压 V 和电流 I，并以电阻 R 作为限流电阻。在电路中，各电参数之间应满足下述关系

$$V = E - IR \tag{11.1-19}$$

使真空容器中 Ar 气的压力保持为 1 Pa，并逐渐提高两个电极之间的电压。在开始时，电极之间几乎没有电流通过，



(a) 直流气体放电体系模型



(b) 气体放电的伏安特性曲线

图 11.1-29

因为这时气体分子仍处于中性状态，只有极少量的气体分子发生了电离，它们在电场的作用下作定向运动，形成极为微弱的电流，即如图 11.1-29b 中曲线的开始阶段所显示的那样。

随着电压的逐渐升高，上述电离粒子的运动速度也随之加快，即电流随电压上升而增加。当这部分电离粒子的速度达到饱和以后，电流不再随电压升高而增加。此时，电流达到了一个饱和值（对应于图 11.1-29b 曲线的第一个垂直段）。

当电压继续升高时，电子与气体分子之间以及离子与阴极之间的碰撞变得重要起来。在碰撞趋于频繁的同时，外电路传递给电子与离子的能量也在逐渐增加。电子的能量开始增加到足够高的程度，它们与气体分子的碰撞开始导致后者发生电离。这种由电子与气体分子发生碰撞而产生的电离被称之为 α 效应，它作为电子产生的第一种机制，其特征是它形成的放电电流强度 I 随电子运动的距离 x 的增加呈指数形式的增加

$$I = I_0 e^{\alpha x} \tag{11.1-20}$$

α 称为汤生第一电离系数，其意义是电子在单位距离内导致气体分子电离的次数，I_0 是初始的电流强度。

电子产生的第二种机制是离子对阴极的碰撞导致后者发射出二次电子。阴极发射的二次电子数与入射的离子数之比 γ 称为二次电子发射系数，相应的电子倍增效应称为 γ 效应。

α 效应与 γ 效应一起导致产生新的离子和电子，即碰撞过程使得离子和电子的数目增加。考虑到电子与离子在电场加速后会在到达电极之后湮灭，则放电过程得以继续维持下去的汤生放电条件可以写出为

$$\gamma(e^{\alpha d} - 1) = 1 \tag{11.1-21}$$

其中，d 为两电极间的间距。图 11.1-29b 中对应的放电电流迅速增加，而放电电压变化不大的放电阶段称为汤生放电（Townsend discharge）。

在汤生放电阶段的后期，放电开始进入电晕放电阶段。这时，在电场强度较高的电极尖端开始出现一些跳跃的电晕光斑。因此，这一阶段称为电晕放电（corona discharge）。

在汤生放电阶段之后，气体会突然发生放电击穿现象。这时，气体已具备了相当的导电能力。此时，电路中的电流



大幅度增加，而放电电压却有所下降。这是由于这时的气体已被击穿，因而气体的电阻将随着气体电离度的增加而显著下降，放电区由原来只集中于阴极边缘和不规则处变成向整个电极表面扩展。在这一阶段，气体中导电粒子的数目大量增加，粒子碰撞过程伴随的能量转移也足够地大，因此放电气体会发出明显的辉光。

电流的继续增加将使得辉光区域扩展到整个放电长度上，同时，辉光的亮度不断提高。当辉光放电区域充满了两极之间的整个空间之后，在放电电流继续增加的同时，放电电压又开始上升。

上述的两个不同的辉光放电阶段称为正常辉光放电和异常辉光放电阶段。异常辉光放电（glow discharge）是一般薄膜溅射或其他薄膜制备方法经常采用的放电形式，因为它可以提供面积较大、分布较为均匀的等离子体，有利于实现大面积的均匀溅射或薄膜沉积。

随着电流的继续增加，放电电压将会再次突然大幅度下降，而电流强度则会出现剧烈的增加。这表明，等离子体自身的导电能力再一次迅速提高。此时，气体放电开始进入弧光放电阶段。弧光放电现象被广泛地应用于阴极电弧离子镀技术中，因此，将有关弧光放电现象的介绍放到本章的第3节中进行。

（2）辉光放电现象及等离子体鞘层

根据上述对于气体放电过程的讨论知道，气体的辉光放电是由 α 效应和 γ 效应共同维持的，即 γ 效应使离子轰击的阴极产生二次电子，而 α 效应使气体电离产生电子和离子。

具体对于1 Pa左右压力条件下的辉光放电等离子体来讲，由理想气体的状态方程可以求出电子、离子与中性粒子的总密度应该等于 3×10^{14} 个/cm^3 左右。但在这些粒子之中，只有大约 10^{-4} 比例的粒子是带电的电子和离子。等离子体中电子的平均动能 E 大约为2 eV，这相当于电子具有 $T_e=E/k=23\,000$ K的温度。同时，由于电子密度较低，因而其质量热容以及它能够传递给其他粒子的能量极为有限。离子以及中性原子实际上仍处于一种低能状态，只有电子能量的大约1%～2%，即其温度只有300～500 K。离子的能量比中性原子的能量要稍高一些，这是因为离子可以通过在电场中加速而获得一部分能量。

不同的粒子还具有极为不同的平均速度。对于电子来讲，可求出能量为2 eV的电子的平均运动速度为 $v_a=(8kT_e/\pi m)^{1/2}=9.5\times10^5$ m/s。对于Ar离子和Ar原子来说，由于其温度远低于电子温度，而其质量又远大于电子质量，因而其平均速度只有约 5×10^2 m/s。

电子与离子具有不同的速度的一个直接后果是形成所谓的等离子体鞘层，即相对于等离子体来讲，任何位于等离子体中或其附近的物体都将自动地处于一个负电位，并且在其表面外将伴随有正电荷的积累。这是因为，任何处在等离子体附近的物体，包括靶材、衬底或容器壁，均会受到等离子体中各种粒子的轰击。假如在初始时刻，物体的表面没有净电荷积累的话，根据式（11.1-1），轰击物体表面的电子数目将远大于离子数目，这使表面将很快出现剩余的负电荷而呈现负电位。电位的建立将排斥电子的接近并吸引离子，从而使得到达该表面的电子数目减少、离子数目增加，直到到达物体表面的电子数与离子数相等时，物体表面的电位才达到平衡。与此同时，该表面对于离子和电子的吸引和排斥作用将会在表面外形成一个充斥了正离子的等离子体鞘层。

图11.1-30是物体表面等离子体鞘层及其电位分布的示意图。在图中，ΔV_p 即是所谓的鞘层电位。若设物体表面接地（即表面电位等于零）的话，则等离子体自身的电位等于 $V_p=\Delta V_p$。在薄膜沉积过程中，电位浮置的衬底相对于等离子体也处于一定的负电位 V_f。此时，V_f 被称为浮置电位。

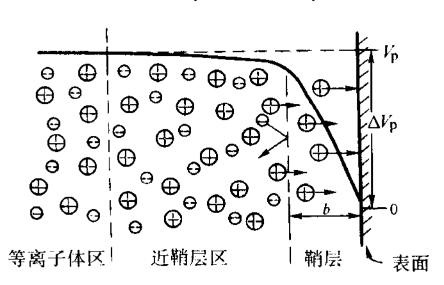


图11.1-30 辉光放电等离子体鞘层及相应的电位分布

假设在等离子体中，电子的速度服从麦克斯威尔－玻耳兹曼分布的话，则可以求出上述的等离子体鞘层电位为

$$\Delta V_p=\frac{kT_e}{e}\ln\left(\frac{m_+}{2.3m_e}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{11.1-22}$$

式中，T_e、m_+/m_e 分别是电子的温度以及离子与电子的质量之比，k、e 是玻耳兹曼常数和电子所携带的电量。上式表明，鞘层电位正比于电子温度、且与离子和电子的质量比有关。在Ar等离子体和电子平均能量为2 eV的情况下，鞘层电位的数值约等于10 V。而且，对于从He到Hg的不同气体形成的等离子体来说，ΔV_p 的变化范围不大，约等于相应电子温度 T_e 的4～6倍。在制备薄膜时，鞘层电位的存在意味着任何跨越鞘层而到达衬底的离子均将受到鞘层电位的加速作用而获得相应的能量，并轰击薄膜的表面。

阴极鞘层的厚度 b 大致可以估计为

$$b=\frac{(pd)_{\min}}{p} \tag{11.1-23}$$

式中，$(pd)_{\min}$ 是与帕邢曲线（图11.1-28）的谷底相对应的气体压力和电极间距的乘积，而 p 是真空室中的实际气压。参考图11.1-30后可以知道，b 正是阴极发射出的二次电子为获得能使气体分子电离所需要的能量要通过的加速距离。

图11.1-31是直流辉光放电装置中完整的电位分布示意图，其中的阳极接地，处于零电位。阳极鞘层电位变化不大，仍然近似等于 ΔV_p，阴极鞘层电位则由于外电压的叠加而显著增加。在等离子体的内部，没有净电荷的积累，而其导电能力又较高，因此其电位近似为恒定值，并且高于阴阳两极各自的电位。这表明，两极间的电压降几乎全部集中于阴极鞘层中，而在除阴极鞘层外的等离子体中，只存在很小的电压降。因此，在实际的溅射系统中，阴极的实际位置并不十分重要，因为它对系统中实际的电位分布并没有很大的影响。

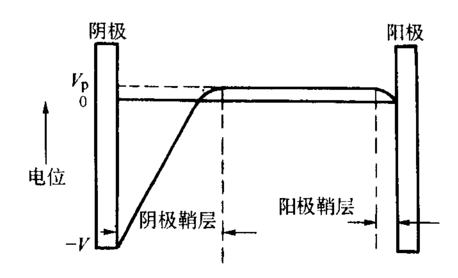


图11.1-31 直流辉光放电过程的电位分布和等离子体鞘层

上述阴阳极等离子体鞘层随外加电势的变化情况可以这样来理解。当电极上的外电势 V_s 为正的情况下，电极吸引电子、排斥离子的倾向增加。这使得等离子体中的电子迅速涌入，迅速建立起鞘层电位 ΔV_p，使等离子体的电位 $V_p=V_s+\Delta V_p$；在 V_s 为负的情况下，电极吸引离子、排斥电子的倾向增加。但离子的质量较大，电场对其加速的作用较小。这导致只有在负极附近才能建立起很高的电位差来。

从阴极表面开始，可以分辨出几个发光程度不同的区域



来。在阴极外侧，有一明亮的发光层，它是向阴极运动的正离子与从阴极发射出的二次电子发生复合所产生的，被称为阴极辉光。在阴极辉光外侧是阴极暗区，它是二次电子和离子的主要加速区，因为在与这个区域相对应的阴极鞘层中，集中了大部分的电压降（参看图 11.1-31）。在阴极暗区外是负辉区，它是辉光强度最强的区域，是已获加速的电子与气体分子发生碰撞而引起后者大量电离的区域。在溅射法制备薄膜的情况下，衬底一般距阴极较近，因此它经常被浸没于负辉区中。

(3) 辉光放电过程中的电子碰撞

在辉光放电等离子体中，电子的速度和能量远高于离子的速度与能量。因此，电子不仅是等离子体中的主要载流子，而且在粒子相互碰撞、电离的过程中也起着极为重要的作用。

电子的质量很小，它很容易不断地在电场中加速而获得能量，但又不断通过与气体分子发生碰撞而将部分能量转移给气体分子。此时，电子在电场中获得的平均速度等于

$$v_m = \frac{qE}{m\nu} \tag{11.1-24}$$

式中，q 和 m 为电子的电量和质量；E 为电场强度；ν 为电子与气体分子碰撞的频率。

等离子体中高速运动的电子与其他粒子的碰撞是维持气体放电的主要微观机制。电子与其他粒子的碰撞有两类。在弹性碰撞中，参加碰撞的粒子的总动能和总动量保持不变，并且不存在粒子内能的变化，即没有粒子的激发、电离或复合过程发生。由经典力学我们知道，在两个粒子的弹性碰撞过程中，运动着的能量为 E_1 的粒子 1 将把部分动能转移给静止着的粒子 2，碰撞后粒子 2 的能量 E_2 将满足如下的关系式

$$\frac{E_2}{E_1} = \frac{4M_1M_2\cos^2\theta}{(M_1+M_2)^2} \tag{11.1-25}$$

式中，M 为相应粒子的质量；θ 为碰撞前粒子 1 的运动方向与碰撞瞬间两粒子中心连线的夹角。对于辉光放电等离子体中的大多数碰撞过程来讲，这相当于高速运动中的电子与低速运动中的原子或离子的碰撞。这时，由于 $M_1 \ll M_2$，$4M_1M_2/(M_1+M_2)^2 \approx 10^{-4}$，因而每次碰撞中引起的能量转移是极小的。这是造成辉光放电等离子体中重粒子能量远低于电子能量的主要原因。

在非弹性碰撞过程中，将有部分电子动能转化为粒子的内能增加 ΔU，其最大值为

$$\frac{\Delta U}{E_1} = \frac{M_2\cos^2\theta}{(M_1+M_2)} \tag{11.1-26}$$

由于 $M_2/(M_1+M_2) \approx 1$，因此非弹性碰撞可以使电子将大部分能量转移给其他质量较大的粒子，如离子或原子，引起其激发或电离。因此，电子与其他粒子的非弹性碰撞过程是维持自持放电过程的主要机制。

在非弹性碰撞时可能发生许多不同的过程，其中比较有代表性的是：

1）电离过程，如：

$$e + Ar \longrightarrow Ar^+ + 2e \tag{11.1-27}$$

这一过程使电子的数目增加，从而使得放电过程得以继续。式 11.1-27 的反过程被称为复合过程。

2）激发过程，如：

$$e + O_2 \longrightarrow O_2^* + e \tag{11.1-28}$$

其中的星号表示相应的粒子已处于能量较高的激发状态。

3）分解反应，如：

$$e + CF_4 \longrightarrow CF_3^* + F^* + e \tag{11.1-29}$$

在这一碰撞过程中，分子被分解成为两个反应基团。显然，后者的化学活性将远高于原来的分子。

除了有电子参加的碰撞过程之外，中性原子、离子之间的碰撞过程也在同时发生。但就其重要性而言，电子参与的碰撞过程在放电过程中起着最为重要的作用。表 11.1-6 总结了气体等离子体中电子碰撞诱发的各种微观过程。

表 11.1-6 气体等离子体中电子碰撞参与的各种微观过程

微观过程	表达式
电子与气体分子的弹性碰撞	（使气体分子的动能增加）
	$XY + e \longrightarrow XY + e$
电子与气体分子的非弹性碰撞激发	（使气体分子的内能增加）
激发	$XY + e \longrightarrow XY^* + e$
离解	$XY + e \longrightarrow X + Y + e$
电离	$XY + e \longrightarrow XY^+ + 2e$

2.2 物质的溅射现象

下面我们借助图 11.1-32，考察一下直流电场作用下物质的溅射现象。在图中，靶材是需要溅射的材料，它作为阴极，相对于作为阳极的衬底处于一定的负电位。阳极可以是接地的，也可以是处于浮动电位或是处于一定的正、负电位。在对系统预抽真空以后，充入适当压力的惰性气体，例如以 Ar 作为放电气体时，氩气的压力范围一般取 10^{-1} ~ 10 Pa 之间。在正负电极间外加电压的作用下，电极间的气体原子将被大量电离。电离过程使 Ar 原子电离为 Ar^+ 离子和可以独立运动的电子，其中的电子会加速飞向阳极，而带正电荷的 Ar^+ 离子则在电场的作用下加速飞向作为阴极的靶材，并在与靶材的撞击过程中释放出相应的能量。离子高速撞击靶材的结果之一是使大量的靶材原子获得相当高的能量，使其可以脱离靶材的束缚而飞出靶材。

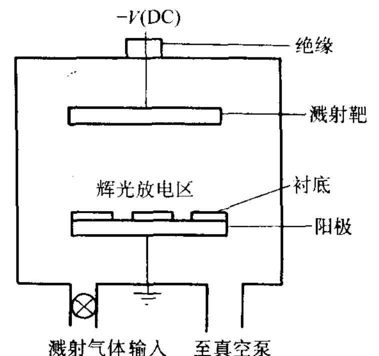


图 11.1-32 直流溅射沉积装置的示意图

溅射仅是离子轰击物体表面时发生的物理过程之一。如图 11.1-33 所示，利用不同能量离子与固体表面相互作用过程的不同，不仅可以实现对于物质原子的溅射，还可以观察到诸如离子注入（离子能量约 100 keV）、离子的卢瑟福背散射（离子能量约 1 MeV）等现象。几十至几十千 eV 是物质溅

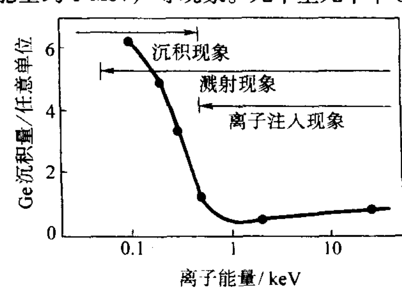


图 11.1-33 Si 单晶上 Ge 沉积量与入射 Ge^+ 离子能量间的关系



射所对应的离子能量区间。当离子能量更低时，则会形成物质粒子的沉积。每种物理过程的相对重要性取决于入射离子的种类与能量。

等离子体鞘层的建立使得到达电极的离子均要经过相应的加速而获得相应的能量。由于阴极鞘层电位占了电极间外加电压的大部分，因此轰击阴极的离子具有很高的能量，并使得阴极物质发生溅射现象。物质原子的溅射是这一小节将要重点讨论的内容。

另外，当离子入射到靶材上时，对于溅射过程来说比较重要的现象还有二次电子的发射，后者在电场的作用下通过阴极鞘层而获得能量，进而参与与气体分子的碰撞，维持气体的辉光放电过程。

(1) 元素的溅射产额

溅射是一个在离子与物质表面原子碰撞过程中发生能量与动量转移、最终将物质表面原子激发出来的复杂过程。靶材释放出的各种粒子中，主要是溅射出来的单个原子，另外还包含很少量的原子团或化合物的分子，而离子所占的比例也较少，一般只有1%～10%。

溅射产额是衡量溅射过程效率的一个参数，它是被溅射出来的物质的总原子数与入射离子数之比。溅射产额与以下的各种溅射参数有关。

1) 入射离子能量　如图11.1-34所示，入射离子的能量大小对物质的溅射产额有很大的影响。首先，只有当入射离子的能量超过一定的阈值以后，才会出现被溅射物质表面原子的溅射。每种物质的溅射阈值与入射离子的种类关系不大，但与被溅射物质的升华热有一定比例关系。

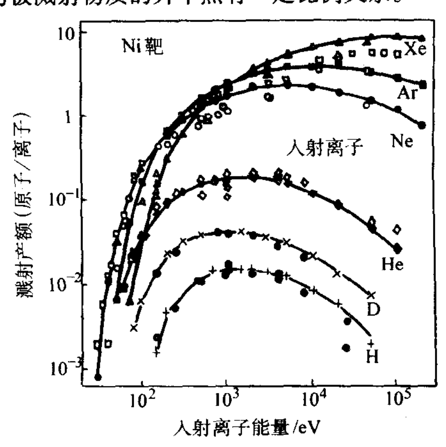


图11.1-34　Ni的溅射产额与入射离子种类和能量之间的关系

表11.1-7是各种金属在不同入射离子的情况下的溅射阈值以及其升华热的数据。由表中的数据可以看出，大部分金属的溅射阈值在10～40 eV之间，约为其升华所需能量的几倍。

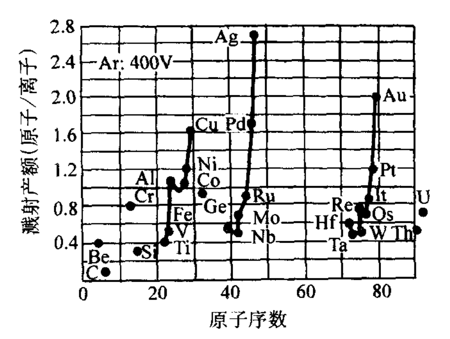
表11.1-7　元素溅射阈值与入射离子种类的关系及元素的升华热　eV

金属元素	不同离子入射时的溅射阈值					元素的升华热
	Ne	Ar	Kr	Xe	Hg	
Be	12	15	15	15	—	—
Al	13	13	15	18	18	—
Ti	22	20	17	18	25	4.40
V	21	23	25	28	25	5.28
Cr	22	22	18	20	23	4.03
Fe	22	20	25	23	25	4.12
Co	20	25	22	22	—	4.40
Ni	23	21	25	20	—	4.41
Cu	17	17	16	15	20	3.53
Ge	23	25	22	18	25	4.07
Zr	23	22	18	25	30	6.14
Nb	27	25	26	32	—	7.71
Mo	24	24	28	27	32	6.15
Rh	25	24	25	25	—	5.98
Pd	20	20	20	15	20	4.08
Ag	12	15	15	17	—	3.35
Ta	25	26	30	30	30	8.02
W	35	33	30	30	30	8.80
Re	35	35	25	30	35	—
Pt	27	25	22	22	25	5.6
Au	20	20	20	18	—	3.90
Th	20	24	25	25	—	7.07
U	20	23	25	22	27	9.57
Ir	—	—	—	—	—	5.22

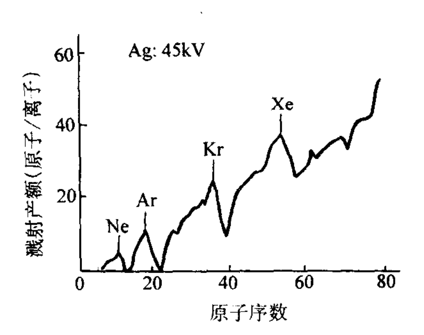
随着入射离子能量的增加，溅射产额先是提高，其后在离子能量达到10 keV左右的时候趋于平缓。其后，当离子能量继续增加时，溅射产额反而下降。当入射离子的能量达到100 keV左右时，入射离子将进入被轰击的物质内部，即发生了离子注入现象。

2) 入射离子种类和被溅射物质种类　入射离子以及被溅射元素的种类对溅射的产额都也有很大的影响。图11.1-35a是在加速电压为400 V、Ar离子入射的情况下，各种物质的溅射产额的变化情况。由图中的数据可以看出，元素的溅射产额呈明显的周期性，即随着元素外层 d 电子数的增加，其溅射产额提高。Cu、Ag、Au等元素的溅射产额明显高于Ti、Zr、Nb、Mo、W等元素的溅射产额。

图11.1-35b是在45 kV加速电压的条件下，各种入射离子轰击Ag表面时得到的溅射产额随离子原子序数的变化。由图中结果可以看到，使用惰性气体作为入射离子时，溅射产额较高。而且，重离子的溅射产额明显高于轻离子。



(a) Ar离子在400V加速电压下对各种元素的溅射产额



(b) 不同入射离子在45kV加速电压下对Ag的溅射产额

图11.1-35



出于经济性方面的考虑，在多数情况下，均采用惰性气体 Ar 作为薄膜溅射时的工作气体。

3）离子入射角度　离子的入射角度对于元素溅射产额的影响如图 11.1-36 所示。随着离子入射方向与靶面法线间夹角 θ 的增加，溅射产额先是呈现 $1/\cos\theta$ 规律的增加，即倾斜入射有利于提高溅射产额。但当入射角 θ 接近 80°后，产额开始迅速下降。

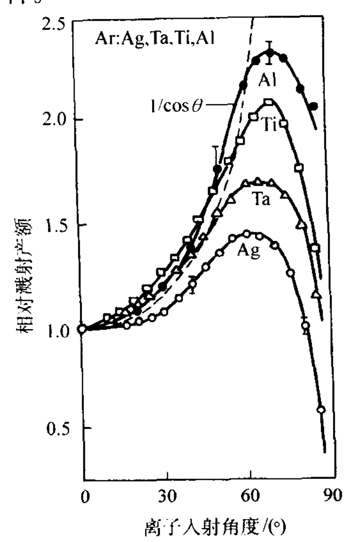


图 11.1-36　溅射产额随离子入射角度的变化

在溅射过程中，溅射原子的运动方向呈现如图 11.1-37 所示的角度分布。与蒸发条件下被蒸发原子运动方向的角分布形式（即图 11.1-6 所示的余弦函数分布）稍有不同，原子的溅射方向呈现欠余弦分布，即在表面法线方向上溅射的产额稍低。尤其是当入射离子能量较低时，这种欠余弦分布的特征更为明显。

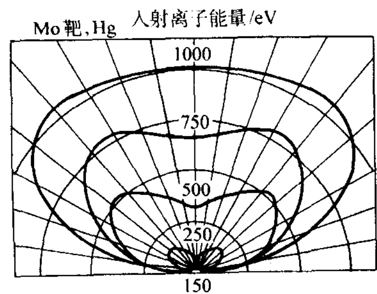


图 11.1-37　原子溅射方向的欠余弦分布

一些常见物质的溅射产额已被制成专门的图表以供查阅。在一般的情况下，元素的溅射产额多处于 0.01 ~ 4 之间。

4）靶材温度　图 11.1-38 是在 45 keV 的 Xe^+ 离子入射的情况下，多种物质的溅射产额的变化规律。在一定的温度范围内，溅射产额与靶材温度的关系不大。但是，当温度达到一定水平之后，溅射产额会发生急剧的上升。其原因可能与温度升高之后，物质中原子间的键合力弱化，溅射的能量阈值减小有关。因此，在实际薄膜沉积过程中，均需控制溅射的功率以及靶材的温度上升。

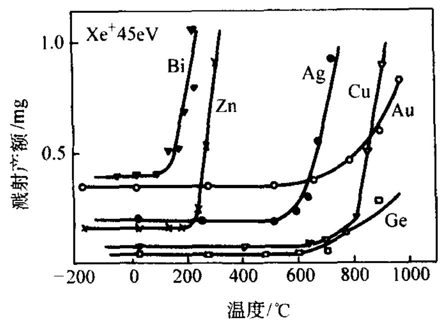


图 11.1-38　物质溅射产额与靶材温度的关系

（2）合金的溅射与沉积

溅射法受到大力发展和重视的一个重要原因在于，这种方法易于保证所制备的薄膜的化学成分与靶材的成分相一致。这一点对于真空蒸镀法来说是较难做到的。

溅射法与蒸镀法在保持确定的化学成分方面具有巨大差别的原因可以归纳为以下两点。

1）与不同元素溅射产额间的差别相比，元素之间在平衡蒸气压方面的差别太大。例如，在 1 500 K 时，易于蒸发的硫属元素的蒸气压可以比难熔金属的蒸气压高出 10 个数量级以上。而相比之下，它们在溅射产额方面的差别要小得多。

2）更为重要的是，在蒸发的情况下，被蒸发物质多处于熔融状态。这时，源物质本身将发生扩散甚至对流，从而表现出很强的自发均匀化的倾向。在持续的蒸发过程中，这将造成被蒸发物质的表面成分持续变动。相比之下，溅射过程中靶物质的扩散能力较弱。由于溅射产额差别造成的靶材表面成分的偏离很快就会使靶材表面成分趋于某一平衡成分，从而在随后的溅射过程中实现一种成分的自动补偿效应：溅射产额高的物质已经贫化，溅射速率下降；而溅射产额低的元素得到了富集，溅射速率上升。其最终的结果是，尽管靶材表面的化学成分已经改变，但溅射出来的物质成分却与靶材的原始成分相同。

显然，需要经过一定时间的溅射之后，合金靶材的表面成分才会达到动态平衡。因此在一般的情况下，可以采取对靶材预先溅射一段时间的方法，使其表面成分达到平衡以后，再开始正式的溅射过程。预溅射层的深度一般需要达到几百个原子层左右。

比如，对于成分为 80% Ni - 20% Fe 的合金靶材来说，1 keV的 Ar^+ 离子溅射的元素溅射产额分别为，Ni：2.2，Fe：1.3。在经过一段时间的预溅射之后，靶材表面的成分比将逐渐变为 Ni/Fe = 80 × 1.3/20 × 2.2 = 2.36，即 70.2% Ni - 29.8% Fe。在这之后，溅射靶的表面成分将能够保证沉积出 80% Ni - 20% Fe 成分的合金薄膜。

与真空蒸镀法相比，溅射法的另外一个特点是在溅射过程中，入射离子与靶材之间有很大能量的传递。因此，溅射出来的原子将从溅射过程中获得很大的动能，其数值一般可以达到 5 ~ 20 eV。图 11.1-39 是不同能量的 Hg^+ 离子入射的情况下，溅射出的 Cu 原子的能量分布曲线。一方面，溅射原子具有很宽的能量分布范围，其平均能量约为 10 eV 左右；另一方面，随着入射离子能量增加，溅射离子的平均能量也有上升的趋势。此外，溅射过程还会产生很少量的溅射离子，它们比溅射出来的原子具有更高的能量。这是因为，

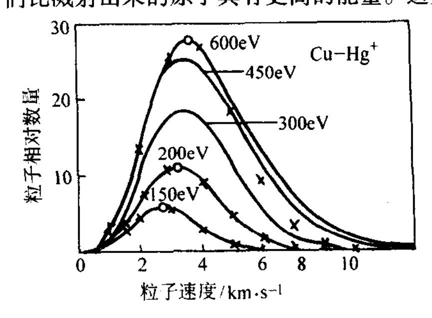


图 11.1-39　溅射原子的能量分布随入射离子能量的变化

能量较低的溅射离子不易逃脱靶表面鞘层电位的束缚，将被靶表面所俘获而不能脱离靶材。相比之下，由蒸镀法获得的原子动能一般只有 0.1 eV，两者相差两个数量级。

在溅射沉积中，高能量的原子对于衬底的撞击一方面提高了原子自身在薄膜表面的扩散能力，另一方面也会引起衬底温度的升高。

与蒸镀法相比，溅射沉积方法的主要特点如下。

1）沉积原子的能量较高，因此薄膜的组织更致密、附着力也可以得到显著改善。

2）制备合金薄膜时，其成分的控制性能好。

3）溅射的靶材可以是极难熔的材料。因此，溅射法可以方便地用于高熔点物质的溅射和薄膜的制备。

4）可利用反应溅射技术，从金属元素的靶材制备化合物薄膜。关于这一特性，在溅射方法一节的介绍中还要加以讨论。

5）最后，由于被沉积的原子均携带有一定的能量，因而有助于改善薄膜表面的平整度。举例来讲，溅射法制备的薄膜在衬底台阶附近将形成如图 11.1-40 剖线部分所示的表面轮廓。而蒸镀法制备的薄膜的轮廓则为图中的虚线所示。产生这种差别的原因在于，在蒸镀法的情况下，虚线处的薄膜有较高的沉积速率，因为这一位置相对于蒸发源具有较为有利的位置和角度，可以接受四面八方入射来的原子。在溅射沉积的情况下，入射的粒子携带有一定的能量。而由于倾斜入射的粒子具有较高溅射产额，这导致粒子在轰击薄膜表面的同时，会对图中虚线部分的沉积物产生再溅射作用，从而改善了薄膜在台阶处的覆盖能力。也由于同样的原因，再溅射现象使得溅射法制备的薄膜表面具有较好的平整度。

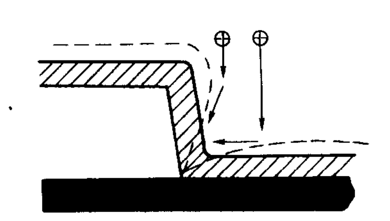


图 11.1-40　溅射法（剖线部分）与蒸镀法（虚线部分）沉积的薄膜的表面轮廓

表 11.1-8 是从沉积原理方面对溅射和蒸镀这两种薄膜制备方法进行的总结与比较。很显然，作为较为常用的两种物理气相沉积方法，它们具有各自的特点，其应用的场合也不尽相同。

表 11.1-8　溅射与蒸镀法的原理及特性比较

溅　射　法	蒸　镀　法
沉积气相的产生过程	
1）离子轰击和碰撞动量转移机制 2）较高的溅射原子能量（2～30 eV） 3）稍低的溅射速率 4）溅射原子运动具方向性 5）可保证合金成分，但有的化合物有分解倾向 6）靶材纯度随材料种类而变化	1）原子的热蒸发机制 2）低的原子动能（温度1 200 K时约为 0.1 eV） 3）较高的蒸发速率 4）蒸发原子运动具方向性 5）蒸发时会发生元素贫化或富集，部分化合物有分解倾向 6）蒸发源纯度较高
气相过程	
1）工作压力稍高 2）原子的平均自由程小于靶与衬底间距，原子沉积前要经过多次碰撞	1）高真空环境 2）蒸发原子不经碰撞直接在衬底上沉积
薄膜的沉积过程	
1）沉积原子具有较高能量 2）沉积过程会引入部分气体杂质 3）薄膜附着力较高 4）多晶取向倾向大	1）沉积原子能量较低 2）气体杂质含量低 3）晶粒尺寸大于溅射沉积的薄膜 4）有利于形成薄膜取向

2.3　溅射沉积装置

溅射法使用的靶材可以根据材质的不同分为纯金属、合金以及各种化合物等。一般来讲，金属与合金的靶材可以通过冶炼或粉末冶金的方法制备，其纯度及致密性较好；化合物靶材多采用粉末热压的方法制备，其纯度及致密性往往要逊于前者。

在以下的讨论中，我们将溅射法依据其设备和工艺特征分为了七种：直流溅射、射频溅射、磁控溅射、偏压溅射、反应溅射、中频溅射与脉冲溅射、离子束溅射。但实际的情况是，我们需要根据使用的目的，将这些方法有机地组合起来形成具体的溅射方法。例如，我们在直流溅射方法中可以采用磁控溅射技术，可以引入活性气体实现反应溅射，还可以结合进各种各样的施加偏压的方法等。相应形成的溅射方法即可被称为直流磁控反应溅射法。

（1）直流溅射

直流溅射又被称为阴极溅射或两极溅射。在以上两节中我们已经介绍了直流溅射的基本原理。图 11.1-32 即是直流溅射设备的示意图，其典型的溅射条件为：工作气体压力 10 Pa，靶电压 3 000 V，靶电流密度 0.5 mA/cm^2，薄膜沉积速率小于 0.1 μm/min。

在直流溅射过程中，常用 Ar 作为工作气体。工作气压是一个重要的参数，它对溅射速率以及薄膜的质量都具有很大的影响。

在相对较低的气压条件下，电子的自由程较长，电子在阳极上消失的几率较大，通过碰撞过程引起气体分子电离的几率较低。同时，在溅射过程中产生的二次电子的产额又由于离子的密度较低而相对较小。这些均导致低压条件下靶电流密度和溅射速率较低。在气体压力低于 1 Pa 时，甚至不易维持系统的自持放电。

随着气体压力的升高，电子的平均自由程减小，原子的电离几率增加，溅射电流增加，溅射速率提高。但当气体压力过高时，溅射出来的靶材原子在飞向衬底的过程中将会受到过多的散射。例如，对于气体压力为 10 Pa，两极间距为 4 cm的溅射系统来说，其分子平均自由程只有为 0.1 cm，因此，每个溅射出来的原子要经过多次散射，才能到达沉积表面。这相当于降低了有效的溅射产额。因而，过高的气体压力也会导致薄膜的沉积速率下降。

因此，随着气压的变化，溅射法薄膜沉积的速率将会出现一个极大值，如图 11.1-41 所示。一般来讲，沉积速率 R 与溅射功率（它等于溅射电流 I 与阴极电压 V 的乘积）或溅射电流的平方成正比，与靶材和衬底之间的间距 d 成反比，即

$$R = k(p)\frac{VI}{d} \tag{11.1-30}$$

式中，$k(p)$ 是一个与气压 p 有关的系数。

同时值得指出，溅射气压较低时，入射到衬底表面的原子没有经过很多次碰撞，因而其能量较高，这有利于提高沉积时原子的扩散能力，提高沉积组织的致密程度。溅射气压

的提高使得入射原子的能量降低，这不利于薄膜组织的致密化。因此，在确保薄膜沉积速率的前提下，适当降低溅射气压对改善薄膜的组织与性能是有利的。

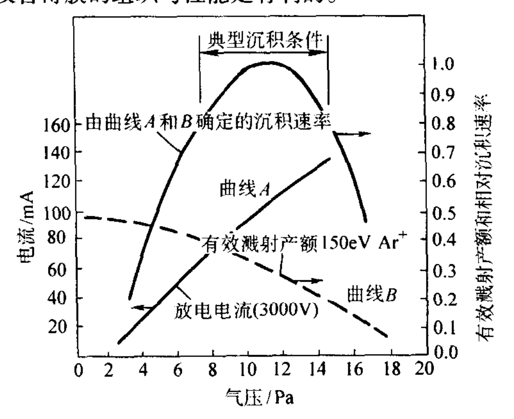


图 11.1-41 溅射沉积速率与工作气压间的关系

直流溅射的设备较为简单，但它具有一个很大的缺点，即它不能独立地控制各个工艺参量，包括阴极电压、电流以及溅射气压。另外，直流溅射法使用的气体压力也较高（10 Pa左右），溅射速率较低（<0.1 μm/h），这不利于减小气氛中的杂质对于薄膜的污染以及溅射效率的提高。因此，目前上述简单的直流溅射方法已较少采用。

在直流二极溅射的基础上增加一个发射电子的热阴极和一个辅助阳极，即构成了三极（或称四极）溅射装置，如图11.1-42所示。它主要是针对二极溅射的气压较高、溅射参数不能独立调节的缺点而发展起来的。在增加了热阴极作为电子发射极之后，等离子体的密度可以通过改变热电子流的方法加以独立调节。同时，热阴极发射电子的能力较强，这使得放电气压可以维持在较低的水平上，这有利于提高薄膜的沉积速率和减少气体杂质的污染。辅助阳极的使用不仅使轰击靶材的离子流可以得到独立调节，而且可以显著提高允许使用的阳极电流密度，从而可进一步提高等离子体的密度，改善薄膜的组织与性能。

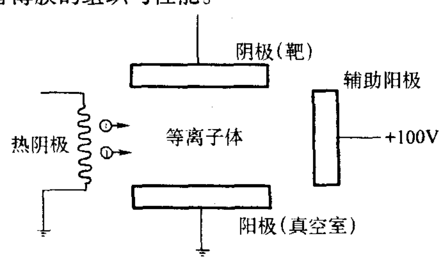


图 11.1-42 三极溅射装置的示意图

三极溅射系统的典型工作条件为：工作气体压力0.5 Pa，靶电压1 500 V，靶电流密度2.0 mA/cm²，薄膜沉积速率低于0.3 μm/min。

三极溅射方法的缺点是使用热阴极很难获得大面积且分布均匀的等离子体，且其提高薄膜沉积速率的作用也比较有限，因而这一方法并未获得广泛的实际应用。

(2) 射频溅射

使用直流溅射的方法可以很方便地溅射沉积各种成分的薄膜。但这一方法的前提之一是靶材应具有较好的导电性。由于要保证有一定的溅射速率就需要达到一定的靶电流水平，因此要用直流溅射方法溅射导电性较差的非金属靶材的话，就需要大幅度地提高直流溅射时的靶电压，以弥补靶材导电性不足所引起的电压降。因此，对于导电性很差的非金属材料的溅射，就需要采用一种新的溅射方法。

射频溅射法是适用于各种金属和非金属薄膜的一种溅射方法。它的特点是使用交流电源驱动电极与引起气体放电。与在直流电场式（11.1-4）时的情况相仿，在交变电场中，电子运动速度幅值的复数表达式为

$$v_m = \frac{qE_0}{m(v + i\omega)} \qquad (11.1\text{-}31)$$

式中，E_0 为电场强度的幅值，ω 为交变电场的角频率，q、m、v 仍为电子的电量、质量和碰撞频率。

设想在图11.1-32中设备的两极之间接上交流电源时的情况。当交流电源的频率低于50 kHz时，气体放电的情况与直流的时候相比没有什么根本的改变。气体中的离子仍可及时地到达阴极完成放电过程。惟一的差别只是在交流的每半个周期后阴极和阳极的电位互相调换。这种电位极性的不断变化导致阴极溅射交替式地在两个电极上发生。

当频率超过50 kHz以后，放电过程开始出现以下两个变化。第一，离子在电压极性不断变化的每个周期内已不能到达电极，因而它们多被约束于两极之间，降低了离子在电极表面消失的几率。这使得气体放电过程可以在相对较低的电压或气体压力下发生。同时，在两极间振荡运动的电子从高频电场中获取能量、与气体分子碰撞并使后者发生电离的α效应成为产生电子的主要机制，而由离子轰击电极产生二次电子的γ效应的重要性下降。第二，高频电场可以经由其他阻抗形式耦合进真空室，而不必再要求电极一定要是导体。换句话来讲，高频电源的采用将使溅射过程摆脱对靶材导电性的限制。

一般来说，溅射法使用的高频电源的频率已属于射频的范围，其频率区间一般为5～30 MHz，使用最多的射频电源的频率为美国联邦通讯委员会（FCC）建议的13.56 MHz。

使射频方法可以被用来产生溅射效应的原因是它可以在靶材上产生自偏压效应，即在射频电场起作用的同时，靶材会自动地处于一个负电位，这导致气体离子对其产生自发的轰击和溅射作用。

要理解射频电场对于靶材的自偏压效应，我们来看一下图11.1-43a所示的射频溅射装置的示意图。在图中，射频电压通过匹配阻抗以及隔离电容 C 耦合到溅射靶上，而接地的阳极则包括了衬底、工件台以及包围着等离子体的整个真空室。我们称这种电极配置形式为非对称的电极形式，因为接地电极的面积远远大于经电容耦合的靶电极的面积。

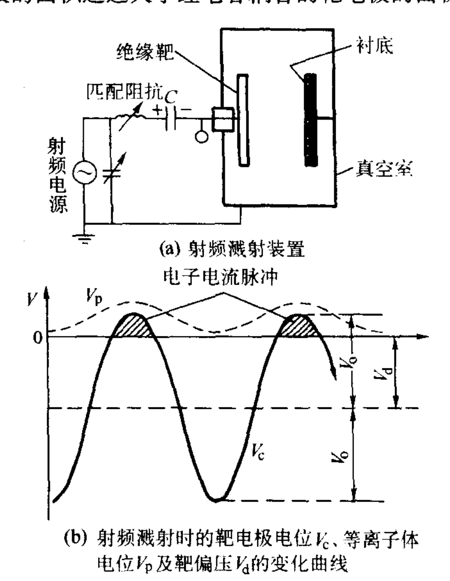


图 11.1-43

下面我们借助图11.1-43b分析一下在射频电源电压发生周期性变化时，不同电极的电位的变化情况。由于在等离子

体中，电子的运动速度比离子的速度高得多，因而相对于等离子体而言，等离子体近旁的任何物体都将处于负电位。设想一个电极上开始时并没有任何电荷积累，在射频电压的驱动下，它既可以作为阳极而接受电子，也可以作为阴极接受离子。在一个正半周期中，电源为跟随电源电位的变化将接受大量的电子，并使其自身带有负电荷。在紧接着的负半周期内，它又将接受少量的带正电荷但运动速度较慢的离子，使其所带的负电荷被中和掉一部分。在经过这样的几个周期之后，电极上将带有一定数量的负电荷而对等离子体呈现出一定的负电位。此负电位对电子产生一定的排斥作用，而对离子产生一定的吸引作用。这使电极在以后的时间里能够接受数量相等、在运动速度方面差别极大、分别带有正负电荷的离子与电子。

因此，对于接地的真空室电极来说，等离子体电位 V_p 将是一个正电位，而 $-V_p$ 即是真空室电极对等离子体的电位差。并且，V_p 将随着电源电位的变化而发生周期性的变化，如图 11.1-43b 中 V_p 曲线所画出的那样。在射频电压发生周期性的变化时，电极将相应地吸纳电子和离子，以此不断地调整其自身的电位。

设靶电极的电位为 V_c，则 $V_c - V_p$ 即是靶电极相对于等离子体的电位差。由于上述同样的原因，它同样是一个负值，并且也随着射频电压的变化而变化。但正如图 11.1-43b 中的曲线所画出的那样，靶电极与等离子体间的电位差 $|V_c - V_p|$ 的幅值要远大于地电位与等离子体间电位差 $|-V_p|$ 的幅值。这一较大的电位差使靶电极实际上处在一个负偏压之下，它驱使等离子体中的离子在加速以后撞击靶电极，从而对其形成持续的溅射作用。

不同电极对等离子体形成不同负电位的原因在于电极面积的不对称性。我们可以将靶电极、地电极以及其间的等离子体看作是组成了两个串联的电容，其中靶电极与等离子体间的电容因靶面积小而较小，地电极与等离子体间的电容因电极面积大而较大。因此，两者在各自极板上积累的电荷密度将随着电极面积的增加而减小，这也就是说，电极表面建立起来的鞘层电压降 V 将与电极面积 A 的二次方成反比，即

$$\frac{V_c}{V_d} = \left(\frac{A_d}{A_c}\right)^2 \tag{11.1-32}$$

式中，角标 c 和 d 分别指图 11.1-43a 中经过电容 C 或是直接耦合至射频电源的靶电极和地电极。因此，面积较小的靶电极对等离子体拥有较高的负电位或自偏压，而地电极对等离子体的自偏压则很小。从对时间的平均效果来讲，最终形成了图 11.1-31 所示的情况，即形成了一个处于较大的负电位的溅射极以及一个负电位较小的非溅射极。靶电极将受到带电粒子的周期性轰击：在电位变化的大部分时间里，速度较慢的离子会不断地入射到电极表面并产生溅射，而速度较快的电子只是在靶电位最高的瞬间里才到达电极表面，即如图 11.1-43b 中阴影部分所显示的那样。衬底及真空室壁受到的偏压作用很小，因此其对应的离子轰击和溅射效应也很小，完全可以被忽略不计。

由以上讨论我们知道，严格说来，靶电极的自偏压是周期性地变化的。但由于 $|V_p|$ 的幅值很小，一般只有 10 V 左右，而 $|V_c|$ 的幅值一般要超过数百伏，因而一般可以认为靶电极的自偏压的平均值为

$$V_c \approx \frac{1}{\sqrt{2}} V_0 \tag{11.2-33}$$

式中，V_0 为电源电压的幅值。

显然，上述电极自发产生负偏压的过程与所用的靶材是否是导体无关。但是，对于靶材是金属的情况，电源需经电容 C 耦合至靶材，以隔绝电荷流通的路径以形成自偏压。

与直流溅射时的情况相比，射频溅射法由于可以将能量直接耦合给等离子体中的电子，因而其工作气压和对应的靶电压较低。射频溅射法典型的工作条件为气体压力 1.0 Pa，靶电压 1 000 V，靶电流密度 1.0 mA/cm^2，薄膜的沉积速率约为 0.5 μm/min。

出于同样的道理，在衬底或薄膜本身是绝缘体的情况下，采取对其施加一个射频电压的方法，也可以起到对其施加负偏压的作用。

(3) 磁控溅射

相对于真空蒸镀法来讲，一般的溅射沉积方法具有两个缺点。第一，溅射方法沉积薄膜的沉积速率较低；第二，溅射法所需的工作气压较高，否则电子的平均自由程太长，放电现象不易维持。这两个缺点的一个综合效果就是气体杂质对薄膜产生污染的可能性较高。因而，磁控溅射技术作为一种沉积速率较高，工作气体压力较低的溅射技术具有其独特的优越性。

我们知道，速度为 v 的电子在电场为 E、磁感应强度为 B 的电磁场中将受到洛仑兹力的作用：

$$F = -q(E + v \times B) \tag{11.1-34}$$

式中，q 为电子的电量。当电场与磁场同时存在的时候，若 E、v、B 三者相互平行，则电子的轨迹与没有磁场时一样，仍是一条直线。若 $E=0$，v、B 两者相互垂直，则电子的轨迹为一个圆，其半径等于

$$R = \frac{mv}{qB} \tag{11.1-35}$$

即电子的运动将被限制在一定的空间之内。一般来讲，若 v 具有与 B 垂直的分量的话，电子的运动轨迹将是沿电场 E 方向加速，同时绕磁场 B 方向螺旋前进的复杂曲线。因此，垂直于电场方向分布的磁力线可以具有将电子约束在靶材表面附近，延长其在等离子体中的运动轨迹，提高它参与气体分子碰撞和电离过程的几率的作用。因而，在溅射装置中引入磁场，既可以降低溅射过程的气体压力，也可以在同样的电流和气压的条件下显著提高溅射的效率和薄膜沉积速率。

图 11.1-44 比较了直流溅射与磁控溅射情况下气体放电的帕邢曲线。从图中的曲线可以看出，与直流溅射时相比，磁控溅射可以显著地降低溅射过程的气体压力范围。

一般平面磁控溅射靶的磁场布置形式如图 11.1-45 所示。这种磁场设置的特点是在靶材的部分表面上方，磁场与电场方向相垂直，它有效地将电子的轨迹限制到了靶面附近，提高了电子碰撞和电离的效率，且有减少电子轰击作为阳极的衬底、抑制衬底温度升高的作用。实际的做法是将永久磁体或电磁线圈放置在靶的后方，从而造成磁力线先穿出靶面，然后变成与电场方向垂直，最终返回靶面的效果，即如图中画出的磁力线那样。

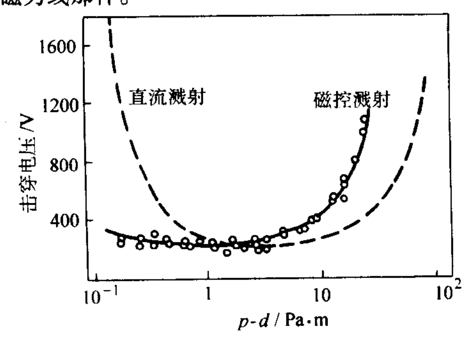


图 11.1-44　直流溅射与磁控溅射情况下气体放电的帕邢曲线

在溅射过程中，由阴极发射出来的二次电子在电场的作用下具有向阳极运动的趋势。但是，在垂直磁场的作用下，



它的运动轨迹被其弯曲而重新返回靶面，即它在围绕着磁场 B 作回旋运动的同时，不断沿着矢量 $\boldsymbol{E}\times\boldsymbol{B}$ 的方向发生漂移，就如同在电子束蒸发装置中电子束被磁场折向盛有被蒸发物质的坩埚一样。

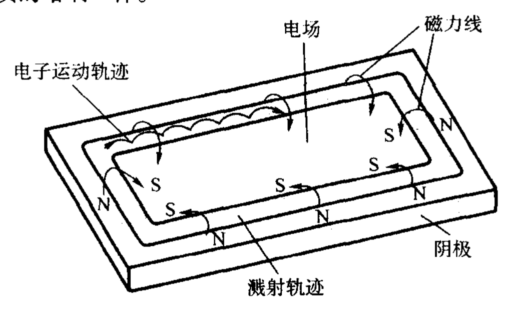


图 11.1-45　磁控溅射靶材表面的磁场及电子的运动轨迹

假设，在阴极表面由离子轰击形成了一个二次电子。在图 11.1-45 中电场与磁场矢量相垂直的局部区域内求解方程式（11.1-34），可以求出此电子的运动轨迹为

$$x = \frac{Et}{B}\left(1 - \frac{\sin\omega t}{\omega t}\right) \tag{11.1-36a}$$

$$y = \frac{qE}{m\omega^2}(1 - \cos\omega t) \tag{11.1-36b}$$

式中，x、y 分别为平行和垂直于靶面的坐标，t 为时间，$\omega = qB/m$ 为电子旋转运动的角频率，它正比于磁感应强度 B 以及电子的荷质比 q/m。上式表明，在与靶面平行的磁场的作用下，这一电子的运动轨迹将是一条摆线。因而，在图 11.1-45 画出的靶面上将出现一条电子密度和原子电离几率较高，同时离子溅射几率也较高的溅射带，而这里也正是靶面上电场与磁场相互垂直，电子不仅被鞘层电位所加速，而且被磁场所约束的区域。

目前，磁控溅射已成为应用最广泛的薄膜溅射沉积方法，其主要原因是磁控溅射法的沉积速率可以比其他溅射方法高出一个数量级。这一方面要归结于磁场中电子的寿命和电离效率较高，另一方面还因为在较低气压下，溅射原子被气体分子散射的几率较小。由于磁场有效地提高了电子与气体分子的碰撞几率，因而磁控溅射法的工作气压可以降低到二极溅射气压的 1/30，即可由 10 Pa 降低至低于 1 Pa。这一方面将降低薄膜污染的可能性，另一方面也将提高入射到衬底表面原子的能量，后者可在很大程度上改善薄膜的质量。图 11.1-46 是几种溅射方法靶电流与靶电压之间的关系。由图中的数据可见，若将不同的溅射方法加以比较的话，在相同的条件下，射频溅射的靶电流高于一般的直流溅射，而磁控溅射的靶电流又高于射频溅射。这一特性决定了磁控溅射

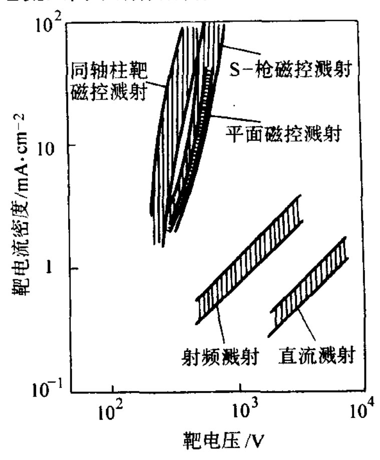


图 11.1-46　不同溅射方法中靶电流密度的比较

具有沉积速率高（大于 10 μm/h）、维持放电所需的靶电压低、电子对于衬底的轰击能量小、容易实现在塑料等衬底上的薄膜低温沉积等显著的特点。磁控溅射方法的典型数据为气体压力 0.6 Pa，放电电压 600 V，溅射电流密度 20 mA/cm²，薄膜的沉积速率约为 2.0 μm/min。

磁控溅射的缺点包括对靶材的溅射不均匀、靶的利用率低、对铁磁性材料制成的靶材需要提供较强的磁场等。

磁控溅射靶的形式有很多种。常用的磁控溅射靶包括上面讨论过的平面磁控靶以及同轴圆柱靶。图 11.1-47 即是所谓的同轴圆柱磁控靶的示意图。在这种磁控靶中，磁力线的分布方向大致与靶表面相平行，其作用仍是要将电子约束在靶的表面附近。圆柱磁控靶的优点是靶材的利用率较高。

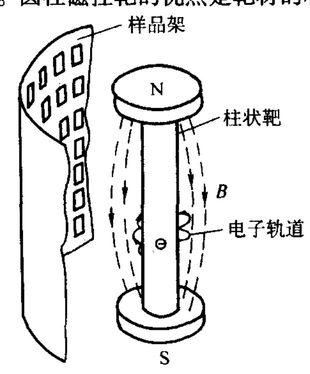


图 11.1-47　圆柱磁控溅射靶的示意图

磁控溅射具有可将等离子体约束于靶的附近，对衬底的轰击作用小的特点，这对于希望减少衬底损伤、降低沉积温度的应用场合来说是有利的。但在某些情况下，又希望保持适度的离子对衬底的轰击效应。这时，可以借助于所谓的非平衡磁控溅射方法。在设计上，这种磁控溅射靶在保证靶材表面磁场强度的同时，有意识地加大靶中心或周边位置处的磁体体积，从而造成部分磁体的磁力线发散至距靶较远的衬底附近的效果，如图 11.2-48 所示。这时，等离子体的作用范围扩展到了衬底附近，而部分的电子又像在两极溅射时那样被直接加速射向衬底，同时在此过程中造成气体分子电离和部分离子轰击衬底。

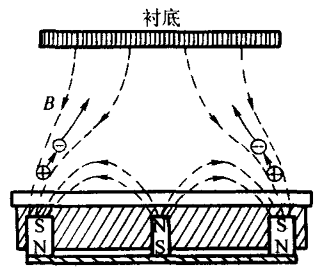


图 11.1-48　非平衡磁控靶的示意图

为进一步提高离子对薄膜的轰击效果，还可以在衬底上有意识地施加各种偏压。在对衬底施加负偏压的情况下，磁控溅射方法又被称之为磁控溅射离子镀。有关一般离子镀技术的介绍，将放在本章第 3 节中进行。

当然，磁控溅射可以是直流磁控溅射，也可以是射频磁控溅射。在后者的情况下，并不要求溅射靶一定要具有较好的导电性。

(4) 偏压溅射

偏压溅射是在一般溅射装置的基础上，将衬底的电位与接地阳极（即真空室）的电位分开设置，在衬底与等离子体之间有目的地施加一定大小的偏置电压，吸引一部分离子流向衬底，用改变入射到衬底表面的带电粒子的数量和能量的手段，达到改善薄膜微观组织与性能的目的的方法。有时，

这种方法又被称为溅射离子镀（参见本章关于离子镀的一般性讨论）。加在衬底上的偏压既可以是直流偏压，也可以是射频偏压。

例如，我们可以利用施加偏压的方法，改变 Ta 金属薄膜的电阻率，如图 11.1-49 所示的那样，其中采用偏压直流溅射和偏压射频溅射方法制备的 Ta 薄膜显示了类似的结果。这表明，偏压对薄膜组织及电阻率的影响遵循着一种普遍的内在规律。利用偏压还可以改变薄膜的硬度、介电常数、对光的折射率、密度、附着力等一系列的性能。

偏压对于薄膜内部结构的影响是显而易见的。带电粒子对于薄膜表面的轰击可提高原子在薄膜表面扩散和参与化学反应的能力，提高薄膜的致密度与成膜能力，诱发各类缺陷，抑制柱状晶生长，细化薄膜组织。

偏压还可以改变薄膜中的气体含量。一方面，适当能量的带电粒子轰击可以清除衬底表面的吸附气体原子，包括吸附较弱的 Ar 以及吸附较强的 O、N 等，从而可以减少薄膜中的气体含量。另一方面，某些气体原子又可能因为偏压下的较高能量的离子轰击而被深埋在薄膜材料之中。通常，衬底负偏压的大小应控制在数百伏之内。

总之，偏压溅射是改善溅射沉积形成的薄膜组织及性能的最常用、而且也是最有效的手段之一。

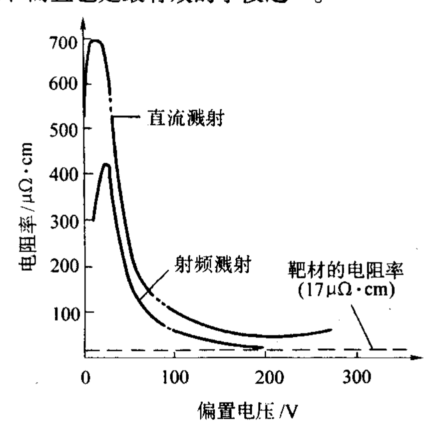


图 11.1-49　溅射制备的 Ta 薄膜的电阻率随偏置电压的变化

(5) 反应溅射

制备化合物薄膜时，可以考虑直接使用射频溅射方法，以化合物作为溅射的靶材。但在有些情况下，化合物的溅射会发生如表 11.1-1 所示的那类气态或固态化合物分解的情况。这时，沉积得到的薄膜往往在化学成分上与靶材有很大的差别。电负性较强的元素的含量一般会低于化合物正确的含量。比如，在溅射 SnO_2、SiO_2 等氧化物薄膜时，经常会发生沉积产物中氧含量偏低的情况。

显然，发生上述现象的原因是由于在溅射环境中，相应元素的分压低于了化合物形成所需要的平衡压力。因此，解决问题的办法可以是调整溅射室内的气体组成和压力，在通入 Ar 气的同时通入相应的活性气体，从而抑制化合物的分解倾向。

但另一方面，也可以采用纯金属作为溅射靶材，但在工作气体中混入适量的活性气体如 O_2、N_2、NH_3、CH_4、H_2S 等的方法，使金属原子与活性气体在溅射沉积的同时生成所需的化合物。一般认为，化合物是在原子沉积的过程中，由溅射原子与活性气体分子在衬底表面发生化学反应而形成的。这种在沉积的同时形成化合物的溅射技术被称为反应溅射方法。利用这种方法不仅可以制备 Al_2O_3、SiO_2、In_2O_3、SnO_2 等氧化物，还可以制备其他的化合物，如：

碳化物，如 SiC、WC、TiC 等；

氮化物，如 TiN、AlN、Si_3N_4 等；

硫化物，如 CdS、ZnS、CuS 等；

复合化合物，如碳氮化物 Ti（C，N）等。

同样，反应溅射既可以是直流反应溅射，也可以是射频反应溅射。

显然，通过控制反应溅射过程中活性气体的压力，可以使沉积的产物是有一定固溶度的合金固溶体，也可以是化合物，甚至还可以是上述两相的混合物。比如在含 N_2 的气氛中溅射 Ti 的时候，薄膜中可能出现的相包括 Ti、Ti_2N、TiN 以及它们的混合物。提高等离子体中活性气体 N_2 的分压，将有助于含氮量较高的化合物的形成。

沉积产物化学成分的变化将影响薄膜的最终使用性能。例如在反应溅射沉积 TaN 薄膜的过程中，N_2 分压对于沉积物的电阻率及其随温度的变化率的影响如图 11.1-50 所示。在这一溅射过程中，可能形成的相包括 Ta、Ta_2N、TaN 及其它们的混合物等。

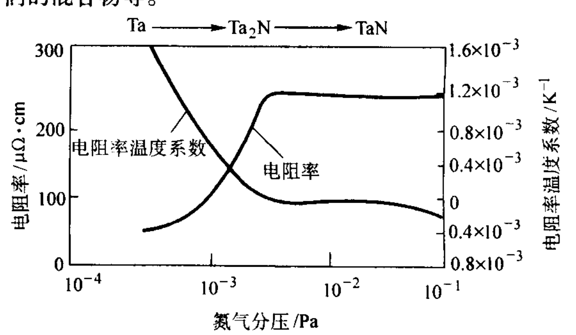


图 11.1-50　N_2 分压对 Ta 的溅射薄膜电阻率及电阻率温度系数的影响

值得注意的是，随着活性气体压力的增加，靶材表面也可能形成一层相应的化合物，并导致溅射和薄膜沉积速率的降低。如图 11.1-51 所示，随着反应气体流量的变化，薄膜的沉积速率会出现明显的变化，且此变化呈现出滞后的特征。在反应气体流量较低时，薄膜的沉积速率较高（图中的 *A* 点）。当反应气体的流量增加（此时该气体的分压也在增加）至某一临界值时（*B*→*C* 点），薄膜的沉积速率突然下降。这时，靶材上活性气体的吸附速率已经大于其溅射速率，靶材上发生了相应的化学反应。大量的入射离子不是在对靶材进行溅射，而是在溅射不断吸附到靶材上的气体。因此，反应溅射过程中会出现两种不同的溅射模式，即溅射速率相对较高的金属模式以及溅射速率很低的化合物模式。靶材表面形成化合物造成的溅射模式发生上述变化的现象被称为靶材的中毒。这时，只有当活性气体的流量降低至更低的水平（*D* 点以后）时，溅射和沉积的速率才会提高到原来的水平。显然，从提高溅射效率的角度考虑，希望在保证薄膜成分的同时，尽量将溅射过程控制在曲线的 *E* 点附近。

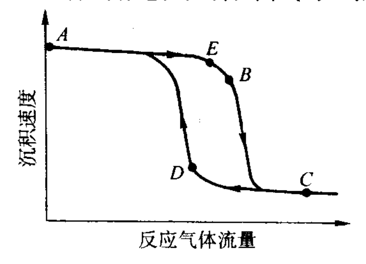


图 11.1-51　反应溅射法薄膜沉积速率随反应气体流量的变化曲线

靶中毒以后溅射及薄膜沉积速率下降的原因在于化合物的溅射产额低于金属的溅射产额，而其二次电子的发射能力大于金属，溅射离子的能量被大量用于二次电子发射，即用于溅射的能量部分减少。



靶材的毒化不仅会降低薄膜的沉积速度，还会损害所沉积的薄膜的质量。因此，反应溅射过程中的靶中毒对溅射工艺的控制提出了极为严格的要求。避免靶材中毒的可能措施包括：

1）将反应气体的输入位置尽量设置在远离靶材而靠近衬底的地方，提高活性气体的利用效率，抑制其与靶材表面反应的进行；

2）提高靶材的溅射速率，降低活性气体吸附的相对影响；

3）采用下面将要重点讨论的中频或脉冲溅射技术。

反应溅射由于采用了金属靶材，因而它不仅可以大大降低靶材的制造成本，而且还可以有效地改善靶材和薄膜的纯度。

（6）中频溅射与脉冲溅射

在制备电导率较低的化合物类薄膜，如 Al_2O_3、ZrO_2、Si_3N_4 等时，可以考虑以化合物为靶材，即使用射频溅射的方法。但射频溅射法薄膜沉积速率较低、设备相对复杂和成本高的缺点限制了其在工业中的大规模应用。

使用金属为靶材，即采用反应溅射的方法，也可以制备化合物薄膜。但简单采用直流反应溅射法制备化合物薄膜又会发生在阴极、阳极表面沉积化合物层，导致产生如下的问题。

1）阴极靶的中毒和靶面打火　正如上面所讨论的那样，在金属靶表面所形成的导电性较差的化合物层不仅会造成溅射速率及薄膜沉积速率的降低，还会引起溅射工况的不断变化以及薄膜结构、成分的波动。靶材表面导电性能的恶化使得靶面处产生电荷的积累，最后造成化合物层的放电击穿，在靶表面引起弧光放电。在靶材的溅射区与非溅射区之间的边界处最容易发生打火击穿现象。打火会造成靶材表面的局部熔化和物质颗粒的飞溅。这不仅会缩短靶材的寿命，也会大大增加薄膜中缺陷的密度，降低薄膜质量。

2）阳极的阳极作用消失　从靶材溅射出来的物质也会在阳极表面沉积出相应的化合物，阻塞等离子体中电子的通路，造成电荷的不断积累，最后导致阳极作用的丧失。此时，气体放电体系的有效阻抗以及等离子体的分布都将发生相应的变化，放电现象变得不稳定，溅射过程和所制备的薄膜性能发生波动。

在反应气体分压提高的过程中，靶面上非溅射区以及阳极表面会首先出现化合物层；而当反应气体的分压较高时，靶面上的溅射区也会因形成化合物层而进入反应模式。在这两种情况下，轰击靶面的离子以及轰击阳极的电子都会因为得不到中和而积聚起来，并建立起越来越强的局部电场。在靶电压不增加的情况下，这将导致气体放电越来越困难、辉光放电中断；而在增加靶电压时，又会增加在靶面的局部出现电弧放电击穿的危险。

导致上述问题出现的直接原因在于靶材与阳极表面的电荷积累。下面，我们针对靶材表面的电荷积累，估计一下靶面打火现象出现的时间间隔。设相应化合物膜层的介电常数与击穿场强分别为 ε_r 和 E_b，而轰击靶面的离子流密度为 J 的话，则从电荷开始积累到发生放电击穿的时间间隔大致等于

$$t_b = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r E_b}{J} \qquad (11.1\text{-}37)$$

式中，ε_0 为真空中的介电常数。显然，若可以每隔一段时间 t（$t < t_b$）让靶面积累的电荷得以释放的话，就可以避免靶面打火现象的出现。因此，可以采取对溅射靶周期地施加交变电压的方法，不断提供释放靶电荷的机会。

这种依靠使用交变电压进行薄膜溅射、避免直流反应溅射的问题的方法被称为交流溅射法。根据所采用的交变电源的不同，交流溅射法又被分为两类，即采用正弦波电源的中频溅射法以及采用矩形脉冲波电源的脉冲溅射法。

以反应溅射 SiO_2 的情况为例，设靶面溅射区边缘处离子流的密度为 1 mA/cm^2，SiO_2 的 $E_b = 3 \times 10^5$ V/cm，其介电常数 $\varepsilon_r = 3.7$，则放电现象发生的时间间隔约等于 t_b = 100 μs。因此，电荷释放所需要的放电频率应该高于 10 kHz。考虑到电源频率过高时，等离子体中离子被电场加速的时间过短，离子从电场中获取的能量降低，不利于获得高的薄膜沉积速率，以及电源制造方面的容易程度等因素，目前交流溅射技术使用的交变电源包括频率为 10 ~ 150 kHz 的中频电源以及频率为 10 ~ 70 kHz 的脉冲电源两类。

在中频溅射的情况下，靶材上将加有频率为数十千赫的中频电压。对地来讲，靶材将周期性地处于高电位和低电位。当靶材处于低电位时，靶材吸引离子而排斥电子，在靶物质被溅射的同时，正电荷在靶材表面积累下来；当靶材处于高电位时，靶材吸引电子而排斥离子，等离子体中电子的迅速涌入将中和掉靶材表面的积累电荷，从而抑制了靶材表面的打火现象。

中频溅射法常被用于对于两个并排安置、形状相同的磁控靶的溅射，如图 11.2-52 所示。这样的两个靶被称之为孪生靶，它们各自与中频电源的一端相连，并与整个的真空室相绝缘。在溅射的过程中，两个靶交替地作为阴极和阳极。在作为阴极的半个周期中，靶电极将被离子轰击和溅射。离子轰击产生的二次电子，将在作为阳极的另一个靶电极上完成中和掉可能积累起来的正电荷的作用，抑制了靶表面上电荷的积累和靶面打火现象的发生。

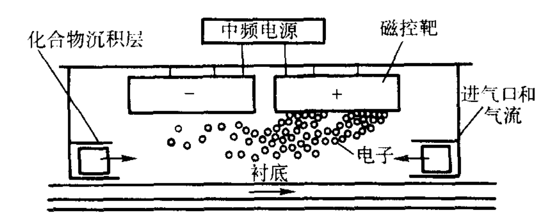


图 11.1-52　孪生靶磁控溅射装置的示意图

另一方面，由于孪生靶的使用使反应溅射的过程可以平稳进行，因而允许使用相对更高的溅射功率和溅射速率，从而有效去除靶表面可能形成的化合物层。这就从根本上克服了直流反应溅射法固有的阳极消失问题。溅射过程的平稳进行有效地保证了薄膜的质量，降低了薄膜中的缺陷密度。

表 11.1-9 比较了中频孪生靶磁控溅射技术与直流磁控溅射技术在制备各种化合物薄膜时的薄膜沉积速率。我们看到，与直流磁控溅射时的情况相比，中频溅射法可显著提高反应溅射化合物薄膜的沉积速率。

表 11.1-9　中频孪生靶磁控溅射法制备的各种化合物薄膜的相对沉积速率

薄膜种类	与直流磁控溅射法相比的相对沉积速率
SiO_2	6
Si_3N_4	2
TiO_2	6
Ta_2O_5	2
SnO_2	2

脉冲溅射法使用的是输出电压为矩形波的脉冲电源。图 11.1-53 是最简单的脉冲电源电压的波形图，其中，T 为电压脉冲的周期，ΔT 为正脉冲的宽度，而 $T - \Delta T$ 则为负脉冲的宽度，V_+ 与 V_- 则是正负脉冲的幅值。在负脉冲期间，靶材处于被溅射的状态，而在正脉冲期间，靶材表面的积累电



图 11.1-53 脉冲溅射时的电压波形

荷将由于电子的迅速流入而得到中和。显然，为了保持高的溅射速率，同时也由于等离子体中电子的速度远远高于离子的速度，因此正脉冲的宽度可以小于负脉冲的宽度，一般多取为后者的 10% ~ 20%。同时，为了在短的时间内中和掉靶材表面积累的电荷，需要正脉冲的电压幅值要适当地高，一般取为 50 ~ 100 V 左右。

可以理解，脉冲溅射与中频溅射两者在克服溅射靶材表面电荷积累方面的作用是相同的，因而它们也具有相同的优点，即抑制靶中毒和打火现象发生、稳定并提高薄膜的沉积速率与质量。

表 11.1-10 列出了脉冲磁控溅射法与其他溅射方法在制备 TaN 薄膜时，薄膜沉积速率的数据比较。由表可见，脉冲磁控溅射法不仅避免了直流磁控溅射法在沉积化合物薄膜时稳定性欠佳的问题，而且获得了相对较高的薄膜沉积速率。

表 11.1-10 脉冲磁控溅射法与其他溅射法在沉积 TaN 薄膜时的沉积速率比较

沉积技术	相对沉积速率
射频溅射法	1.06
射频磁控溅射法	2.0
直流磁控溅射法	3.53（测射过程不稳定）
脉冲磁控溅射法	3.48

当然，脉冲溅射法也可以使用与中频溅射法时相类似的孪生靶。在这种情况下，正负脉冲将交替地驱动两个并列的靶电极。显然，采用调整两个靶上的正负脉冲宽度的方法，可方便地调整两只靶电极各自的溅射速率，进而调整所制备的薄膜的成分。

中频溅射和脉冲溅射法克服了困扰反应溅射技术的靶电极电荷积累问题，因而靶材毒化的问题不再是妨害反应溅射过程进行的限制性因素。这大大促进了化合物薄膜材料制备技术的发展，因而已在实际生产中迅速获得了推广与使用。

(7) 离子束溅射

以上介绍的各种溅射方法多是将靶材、衬底置于辉光放电环境中，气体的压力一般在 0.1 ~ 10 Pa 的范围内。

离子束溅射的方法与此不同，它将离子的产生与靶材的溅射过程分开，离子产生区的真空度保持在 10^{-1} Pa 的数量级，而溅射区的真空度则可维持在低于 10^{-3} Pa（甚至可以达到 10^{-7} Pa）的范围内。

图 11.1-54 是离子束溅射薄膜沉积装置的示意图。产生离子束的独立装置被称为离子枪，它提供一定束流强度、一定能量（如 10 ~ 50 mA、0.5 ~ 2.5 keV）的 Ar 离子流。离子束以一定的入射角度轰击靶材并溅射出其表层的原子，后者沉积到衬底表面即形成薄膜。在靶材不导电的情况下，需要在离子枪外或是在靶材的表面附近，用直接对离子束提供电子的方法，中和离子束所携带的电荷。

由于离子束溅射是在较高的真空度条件下进行的，因此它的显著特点之一是其气体杂质的污染小，容易提高薄膜的纯度。其次，离子束溅射做到了在衬底附近没有等离子体的

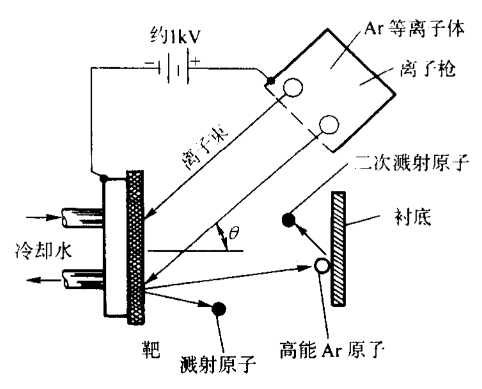


图 11.1-54 离子束溅射薄膜沉积装置的示意图

存在，因此也就不会产生等离子体轰击导致衬底温度上升、电子和离子轰击造成薄膜损伤等一系列的问题。最为重要的是，由于可以极为精确地控制离子束的能量、束流的大小与束流的方向，而且溅射出来的原子可以不经过任何碰撞过程直接沉积为薄膜，因而离子束溅射方法很适合于作为一种薄膜沉积的研究手段。离子束溅射方法的缺点是其装置过于复杂，薄膜的沉积速率较低，且设备的运行成本较高。

2.4 溅射薄膜沉积技术的应用实例

溅射薄膜制备技术的典型特点包括：

1）适合于制备复杂成分的合金、化合物薄膜；

2）薄膜较为平整，致密度较高、附着力较好；

3）易于实现大面积的涂层。

溅射法薄膜沉积技术的缺点包括薄膜的沉积速率相对较低、容易受到气体杂质的污染等。

具体来讲，针对各种各样的薄膜材料，需要具体选用不同的溅射方法。本节选取了两个实例，从一个侧面介绍了溅射法在制备薄膜材料时所具有的基本特点。

(1) 脉冲反应溅射法制备 Al_2O_3 陶瓷涂层

Al_2O_3 陶瓷涂层由于其具有优异的机械、介电、光学以及化学稳定性等，是一种用途广泛的薄膜材料。但是，在交流反应溅射方法出现之前，要想制备 Al_2O_3 陶瓷涂层就会面对很大的困难。这是因为，以前采用的各种薄膜制备方法都存在着局限性，如射频溅射法不适宜于被用于大规模生产、直流反应溅射法不能够保证溅射过程和涂层产品质量的稳定性等。

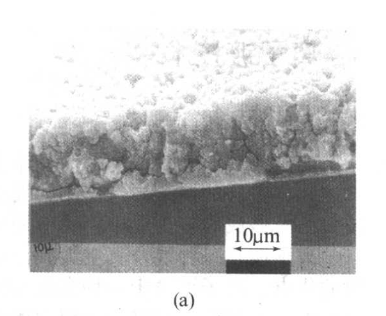
使用脉冲反应溅射法较好地解决了 Al_2O_3 陶瓷涂层的制备难题。下面我们讨论一下在 Al_2O_3 陶瓷涂层的制备中，使用脉冲反应溅射技术的优点。

为制备 Al_2O_3 涂层，使用了频率为 20 kHz 的脉冲电源，即其脉冲周期为 50 μs。图 11.1-55 比较了在脉冲和直流反应溅射情况下获得的 Al_2O_3 涂层的断面形貌。由图可见，两种不同的溅射方法所沉积的 Al_2O_3 涂层具有完全不同的形貌特征。在直流反应溅射的情况下，由于靶面打火的现象频繁发生，因此溅射过程不能稳定地进行，所沉积的薄膜不仅含有大量的空洞，而且其化学成分也明显偏离正常的化学计量比，即涂层中氧含量显著偏低。与此形成鲜明对比的是，在脉冲反应溅射的情况下，靶面打火现象得到了有效抑制，因而溅射过程极为稳定。因此，沉积获得的 Al_2O_3 涂层不仅具有较高的致密度和平整度，涂层缺陷密度极低，而且其实际成分与 Al_2O_3 化合物的成分相符。

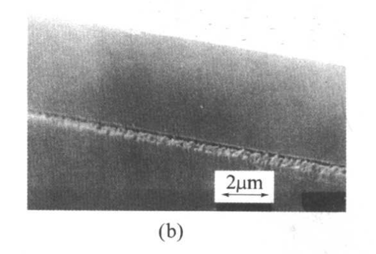
沉积工艺实验表明，脉冲溅射的频率、正脉冲的脉冲宽度以及正脉冲的电压幅值等对薄膜的沉积有重要的影响。

当脉冲频率低于 20 kHz 时，即使是使用脉冲溅射方法也不能有效地抑制靶面打火现象。而当脉冲频率超过 20 kHz





(a)



(b)

图 11.1-55　(a) 直流和 (b) 脉冲反应溅射法制备的 Al_2O_3 涂层的断面形貌

以后，靶面打火现象得到了有效的抑制。此时，正脉冲的宽度成了影响溅射过程稳定性的一个重要参量。实验表明，当正脉冲的宽度接近负脉冲的宽度时，可最有效地抑制靶面打火现象的发生。正向脉冲的电压对靶面打火现象出现的频率影响不大，但它对薄膜的沉积速率有着较大的影响。实验发现，将正脉冲电压从负脉冲的 10% 增加至 20% 时，可以使薄膜的沉积速率提高 50%。据信，这种薄膜沉积速率的提高与正脉冲电压提高时，在脉冲电压负向反转的瞬间内，离子轰击对靶面的清洁效应增强有关。因此，Al_2O_3 涂层沉积的最佳脉冲电源参量为：

脉冲频率：> 20 kHz；

正负脉冲宽度比：1∶1；

负脉冲电压：500 V；

正脉冲电压：20% 负脉冲电压。

除了薄膜的显微形貌获得了显著改善之外，薄膜的使用性能也获得了显著提高。图 11.1-56 是直流和脉冲反应溅射法制备的 Al_2O_3 涂层的光学透过率曲线。在 550 nm 的波长处，脉冲反应溅射法沉积的涂层的光学透过率超过了 97%，而直流反应溅射法制备的薄膜的透过率只有约 45%。显然，由于使用了脉冲反应溅射技术，使涂层内部缺陷减少，涂层表面平整度提高，涂层的化学成分方面获得了改善，这些都对涂层光学性能的提高起到了促进作用。

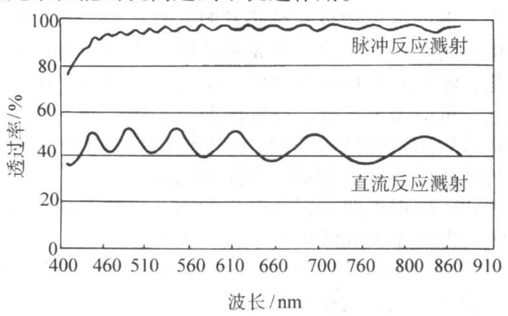


图 11.1-56　直流和脉冲反应溅射法制备的 Al_2O_3 涂层的光学透过率曲线

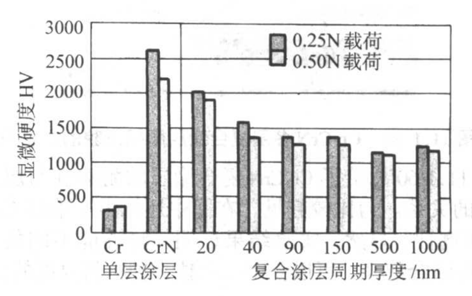
(2) 反应溅射法制备 Cr-CrN 多层复合耐磨涂层

性能良好的耐磨、耐蚀涂层在机械工业中有着广泛的用途。近年来的实践表明，以过渡金属的各种氮化物组成的多层陶瓷复合薄膜（如 TiN-VN，TiN-NbN，TiN-CrN 等），可以获得比单一材料薄膜更高的硬度和耐磨性。一般认为，这种复合薄膜的硬度增强效应与复合薄膜内不同氮化物界面处对位错运动的阻碍作用有关。

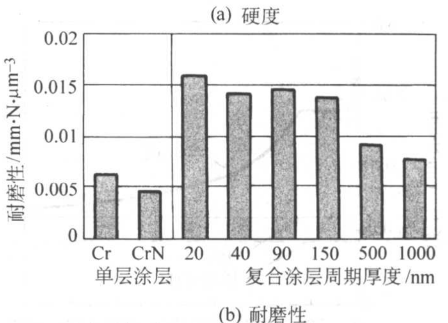
下面我们讨论另外一种情况，即采用将过渡金属氮化物与纯金属组成多层复合薄膜，使陶瓷层与一种形变抗力较低的材料结合在一起，以提高涂层整体的耐磨性。

使用反应磁控溅射法在高速钢衬底上制备了 Cr-CrN 多层涂层，其总层数介于 2～115 层之间，而每一层的厚度周期为 20～1 150 nm，其中 Cr、CrN 层的厚度保持相等，涂层的总厚度约 4 μm 左右。整个涂层的最外层为 CrN，而最内层则为 Cr。

图 11.1-57a 是单层 Cr、单层 CrN 以及不同周期厚度的 Cr-CrN 复合涂层的硬度的比较。实验数据表明，单层 Cr 的硬度最低，而单层 CrN 的硬度最高。在复合涂层的情况下，其硬度均介于前面两种单层涂层的硬度之间，而且层周期越小，其硬度越高。



(a) 硬度



(b) 耐磨性

图 11.1-57　单层 Cr、单层 CrN 以及不同周期厚度的 Cr-CrN 复合涂层的硬度和耐磨性

图 11.1-57b 是使用 2.5 μm 粒度的金刚石粉对上述涂层进行磨损检测的磨损量比较。实验结果表明，Cr 和 CrN 单层涂层均具有相对较低的耐磨损能力，而复合涂层的磨损抗力则高于单层膜。而且，复合涂层的周期厚度越小，其抗磨损能力越高。在层周期厚度小于 150 nm 时，涂层的磨损抗力甚至达到了单层涂层的 3 倍左右。这表明，将硬度较低但韧性较高的 Cr 与硬度较高但脆性很大的 CrN 组合成为复合涂层，其耐磨性可以超过硬度较高的 CrN 以及韧性较好的 Cr 涂层。

图 11.1-58 对上述复合涂层的磨损面观察得到的磨痕形貌。此图表明，磨损造成了同心圆状的磨损痕迹，而磨损面从显微角度来讲并不是平滑的，而是显示了与涂层周期性相对应的显微凹凸。

Cr 层的优点在于它可以允许塑性变形，而不是被磨损作用所剥离，而它的缺点是其变形抗力较低。而 CrN 的主要特点是其较高的硬度和变形抗力。复合涂层耐磨性提高的原因是硬度较高的 CrN 层可以降低 Cr 层在磨损条件下的变形程度。在与 CrN 层相邻近的地方，易于变形的 Cr 层获得了加强。

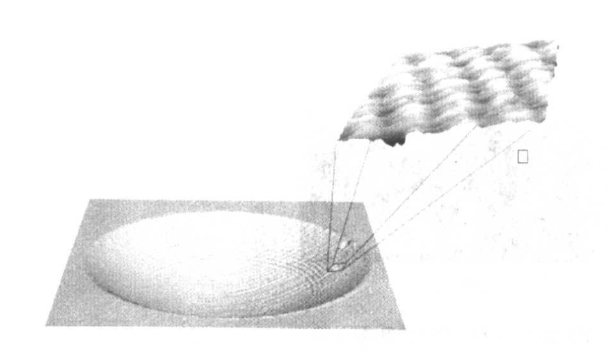


图 11.1-58　Cr-CrN 复合涂层磨损面的显微形貌

图 11.1-59 显示了 Cr-CrN 复合涂层磨损面断面的示意图。断面的起伏形貌表明，界面处材料的性能的确不同于层内，界面处的抗磨损能力是最高的。

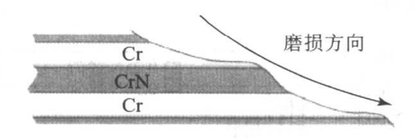


图 11.1-59　Cr-CrN 多层复合涂层磨损形貌的示意图

图 11.1-60 总结了 Cr-CrN 复合涂层的耐磨性与层周期厚度之间的关系。为比较起见，在图中还标出了单层 Cr、单层 CrN 的耐磨性。显然，实验结果证明，将性能不同的材料相互有机地组合起来，可以获得比单独一种材料要高的性能。

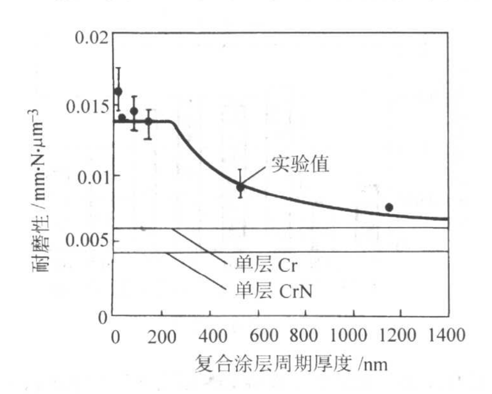


图 11.1-60　Cr-CrN 复合涂层的耐磨性与层周期厚度间的关系
在图中，标出了单层 Cr、单层 CrN 的耐磨损性能

复合涂层可以提高材料抗磨损能力的原因在于复合涂层的界面。对于复合涂层来讲，界面的比例随周期厚度的减小越来越大。低硬度的 Cr 层虽然易于受到磨损，但其延展性又使得其实际磨损量较低。在界面处，高硬度的 CrN 层对 Cr 层具有强化的作用，使其变形抗力得到增强。因此，陶瓷层的高硬度和变形抗力以及金属层的高延展性相结合使得复合涂层的抗磨损能力得到了提高。由此可见，复合涂层的界面效应似乎比单纯的硬度增加效应发挥了更大的作用。

3　离子镀技术

3.1　概述

离子镀（ion plating）是在基体上施加偏压，产生离子对基体和覆盖层的持续轰击作用的真空镀膜方法。如今离子镀技术已发展成为在工业中广泛应用的一种重要的镀膜技术。

离子镀是一种混合真空镀膜方法，它兼有真空蒸发和溅射的优点。离子镀属于一种高能等离子沉积方法。在离子镀过程中，沉积前后和沉积过程中镀覆表面经受小的高能离子流和极大量的高能中性物质的作用。镀覆基体受镀层材料和载体气的这些高能离子和原子轰击会引发各种效应。在离子镀过程中发生四个最重要的物理过程，即离子和原子轰击使吸附的杂质从表面脱附而得到清洗；离子穿入并陷匿于基体和镀层；离子诱发集体和镀层原子发生溅射；基体原子和镀层原子发生反弹位移，而使其相互混合。这样的物理过程作用和物理效应使离子镀层与基体的附着力极高，镀层更致密，很少甚至无孔隙，化学成分适当。离子镀已成功用于飞机、汽车和工具行业。离子镀层用于防腐蚀，抗一般磨损，磨粒磨损和冲刷磨损，用于电气覆盖层（例如导线框用的铝、金-镍镀层），玻璃真空系统用的铝电极，微波工程用的铜、金、铝镀层，电磁屏蔽用铝或铜镀层，光学镀层，塑料上镀层，陶瓷上镀层，箔上镀层等，用于装饰，用于润滑。

实现离子镀，有两个必要条件：一是造成一个具有偏置电压的气体放电的空间；二是将沉积物源（金属原子或非金属原子）引进放电空间，使其部分离化。

最常用的离子镀的基体的电位源是在基体表面外加电位，而使离子加速到达基体表面。现有几种外加电位的方法：外加偏置（直流或脉冲），外加偏置（射频），外加偏置（直流加射频），外加偏置（直流叠加脉冲），自偏置。

轰击生长的膜的轰击物源为离子或中性物，但是，加速荷电离子是得到受控轰击的最常用办法，具体的轰击物有等离子，气体离子和电弧源产生的膜离子，高能中性物质等。

离子镀的沉积物源有热蒸发源，物理溅射源，电弧蒸发源，化学汽基质气体源，激光蒸发源。不同的蒸发源与不同的离化、激发方式可以有许多种组合。实际上许多溅射镀从原理上，可归为离子镀，亦称溅射离子镀，而一般说的离子镀常指采用蒸发源的离子镀。两者镀层质量相当，但溅射离子镀的基底温度要显著低于蒸发源的离子镀。

因此，根据镀膜材料所产生的离子来源不同，离子镀可分为蒸发源离子镀和溅射离子镀两大类：

1）蒸发源离子镀—通过对镀膜材料加热蒸发产生金属蒸气，金属蒸气在气体放电空间电离成金属离子；

2）溅射源离子镀—通过对镀膜材料表面采用高能离子（例如 Ar）进行溅射而产生金属原子，金属原子在气体放电空间电离成金属离子。

此外，在目前实际应用中非常广泛的还有复合离子镀。它是将上述方法中两种或两种以上的方法进行组合的镀膜技术。离子镀技术的基本分类见表 11.1-11。

表 11.1-11　离子镀技术的基本分类

蒸发源离子镀		溅射源离子镀	
活性反应蒸发式离子镀	电子枪式离子镀	直流放电式离子镀	二极溅射离子镀
	离子束辅助离子镀		三极溅射离子镀
	激光枪式离子镀		四极溅射离子镀
	射频离子镀		



续表 11.1-11

蒸发源离子镀		溅射源离子镀	
空心阴极放电式离子镀	热空心阴极式离子镀	射频溅射离子镀	
	冷空心阴极式离子镀	离子束溅射离子镀	
高频电离式离子镀	电阻加热蒸发式离子镀	磁控溅射离子镀	平面磁控靶源离子镀
	电子束放电蒸发式离子镀		同轴磁控靶源离子镀
真空电弧放电式离子镀	圆形阴极电弧源离子镀		对靶磁控溅射源离子镀
	矩形阴极电弧源离子镀		双极脉冲磁控溅射离子镀
离化团束离子镀			非平衡磁控溅射离子镀

3.2　离子镀的原理和特点

(1) 离子镀的原理

离子镀是蒸发和溅射相结合的成膜技术，可以有很多种形式，图 11.1-61 是其中比较有代表性的直流放电离子镀的示意图。这种方法使用电子束蒸发法提供沉积的源物质，同时以衬底作为阴极、整个真空室作为阳极组成一个类似于二极溅射装置的系统。在沉积前和沉积中采用高能量的离子流对衬底和薄膜表面进行溅射处理。由于在这一技术中同时采用了蒸发和溅射两种手段，因而从装置的设计上，可以认为其就是由直流二极溅射以及电子束蒸镀两部分结合而成的。

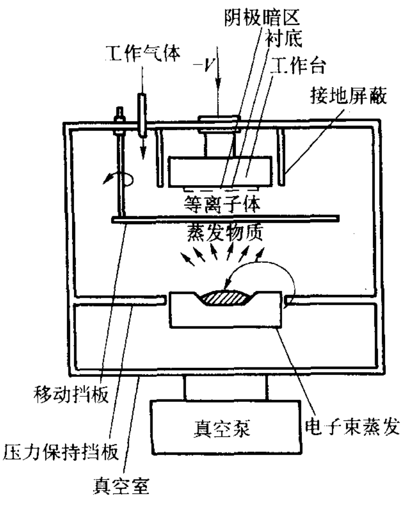


图 11.1-61　二极直流放电离子镀装置示意图

在沉积薄膜之前，先向真空室内充入 10^{-1} ~ 1.0 Pa 压力的 Ar 气。其次，在阴阳两极之间施加一定的电压，使气体发生辉光放电，产生等离子体。离子在 2 ~ 5 kV 的电压下对衬底进行轰击，其作用是对衬底表面进行清理，溅射清除其表面的污染物。在不间断离子轰击的情况下开始蒸发沉积过程，但要保证离子轰击产生的溅射速度低于蒸发沉积的速度。在这一过程中，蒸发源蒸发出来的粒子将与等离子体发生相互作用。由于惰性气体 Ar 的电离能比蒸发元素原子的电离能更高，因此，在等离子体内将会发生 Ar 离子与蒸发原子之间的电荷交换、蒸发原子发生部分电离的过程。含有相当数量离子的蒸发物质在两极之间加速，并带着相应的能量轰击衬底表面。在沉积层开始形成以后，离子轰击和溅射的过程可以持续下去，也可以停止或周期性地进行。

利用 O_2、N_2、CH_4 等气体产生等离子体，则可以沉积出相应的化合物薄膜。产生辉光放电等离子体的方法既可以是直流的，也可以是射频的。即射频离子镀。

射频离子镀（Radio Frequency Ion Plation 简称 RFIP）的装置如图 11.1-62 所示。这种离子镀蒸发源采取电子束加热方式，蒸发源与基体间距 20 cm，中间设置高频感应线圈，线圈由 ϕ3 mm 的铜丝绕成，线圈的直径 7 cm、高 7 圈。射频频率为 13.56 MHz，射频功率 1 ~ 2 kW，基体负偏压 0 ~ 1 500 V。这种离子镀放电稳定，能在高真空度下实现镀膜工艺。因放电采用射频源，所以被蒸镀的膜材汽化原子的离化率可达 10%。放电气压为 10^{-1} ~ 10^{-3} Pa，只为直流二极型的 1%。

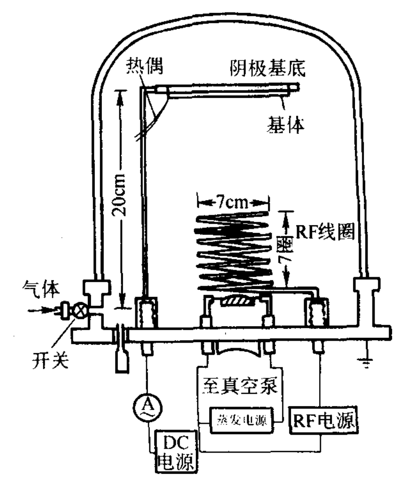


图 11.1-62　射频放电离子镀原理示意图

这种装置内部可分成三个区域，即以蒸发源为中心的蒸发区；以线圈为中心的离化区和以衬底为中心，促使离子加速，并使其沉积在衬底上的离子加速区。通过分别调节蒸发源功率、线圈的激励功率、基片偏压等，可以对三个区域进行独立控制，因此在一定程度上改善了涂层的物理性质。用射频离子镀除了可以沉积高质量的金属涂层外，还能沉积化合物和合金涂层。镀化合物膜采用活性反应法，这与 ARE、HCD 法相似；镀合金膜是在氩气的等离子放电气氛中，把两种、三种金属从各自的蒸发源同时蒸发而实现或使某种合金蒸发而实现其镀膜工艺的。

在射频离子镀过程中进行高频放电，镀膜室内产生无极放电，电子在高频放电场作用下作振荡运动，延长了电子到达阳极的路径，增加电子与反应气体及金属蒸气碰撞几率。射频离子镀的放电过程可提高到高真空进行。通常 DC 二极型离子镀气体着火压强为 1 Pa 左右，气压过低，气体自由程过长，电子与气体分子及蒸气粒子的碰撞几率太小而不能使之达到电离的程度，而射频离子镀由于电子的高速振荡，增加了与气体分子、蒸气粒子碰撞几率，使着火压降到 10^{-1} ~ 10^{-3} Pa，能在高真空中进行高频放电，因而以电子束加热蒸发源的射频离子镀，不必设差压板。

射频离子镀提高了金属离化率，可达 5% ~ 15%，因而提高了粒子的总能量，改善涂层的组织形貌和晶体结构。实验表明，射频离子镀金属膜的组织结构比蒸发镀的致密。电

子衍射花样由环形变为点状，表面射频离子镀膜层由晶态膜变为取向性很强的膜。射频离子镀是一种沉积化合物涂层的重要镀膜技术。

射频离子镀的特点如下。

1）蒸发、离化和加速三种过程可分别独立控制。离化靠射频激励，而不是靠加速的直流电场激励，基体周围并不产生阴极暗区。

2）在 $10^{-1} \sim 10^{-3}$ Pa 的高真空下也能稳定放电。而且离化率高，镀层质量好。

3）易进行活性反应离子镀膜。对于非金属基体具有更突出优越性。

4）与其他离子镀方法相比较，衬底温度低，且易控制。由于射频放电离子镀具有特定放电方式和较高的真空度，因此衬底的温升主要原因不是气体离子的轰击，而是由于蒸发的热辐射和沉积原子的凝结热所致。故射频离子镀在较低的温度下进行，适于对耐热性较差的塑料制品涂覆。

5）射频离子镀的绕射性。由于这种方法真空度，放电气压较低，在 10^{-2} Pa 以下，几乎与真空蒸发镀膜相类似，其蒸发粒子受到放电气体分子的作用呈直线运动，因此产生的绕射效果差。这是射频离子镀的缺点。为此在射频离子镀装置中设计安装衬底旋转机构，以保证获得涂层的均匀性。

6）涂层的附着性能。在射频离子镀中，Ar^+ 对基体不产生轰击作用，也不对涂层产生溅射刻蚀作用，为了获得良好的附着性能，需要控制好加速电压、气压和基体温度，以便获得最佳的附着性能。实验表明，在射频放电离子镀中，影响附着性的最主要因素是射频电压，在 1～2 kV 的射频电压时，附着力为最大。

在射频离子镀时，为了使射频功率有效地通过射频线圈输入沉积系统，要求射频电源和射频电极之间设置匹配电路，并应随镀膜参数的变化随时进行调节。在使用电子束蒸发源时，蒸发源与射频激电流可能会产生干扰。射频功率的辐射对人体有害，应进行屏蔽和防护。

（2）离子轰击效应

在离子镀过程中等离子体具有极为重要的作用。在沉积前，基体表面受到离子轰击后，产生的效应有：溅射效应、产生缺陷、结晶破坏、表面形貌改变、表面成分改变、气体进入、温度升高以及界面材料发生物理混合。

1）溅射效应　溅射的物理过程为动量交换过程，在此过程中入射粒子产生的串级碰撞使表面原子获得能量发射出来。溅射率与轰击粒子的质量与表面原子的质量比有关，与轰击粒子能量、轰击粒子的入射角、基体表面形貌等有关。溅射率也随缺陷和外来离子邻近表面区而减弱局部的原子键合而增加。也随轰击环境而变，例如残余气体压力高时，溅射原子将被散射回到表面。

溅射率低的材料会留在靶表面上移动、聚集为岛状结构以致在表面上生成锥体。这种表面迁移率会使整体材料发生变化。这会给使用俄歇能谱和二次离子质谱来分析表面的组分带来困难。当能量高的活性轰击粒子时，与表面粒子产生化学键合而生成易挥发和容易溅射的材料时，就会产生化学溅射。这种效应增强了表面溅射。反应气体的物理溅射和化学溅射难以区分。直流溅射生成绝缘表面时，表面的化学反应将使表面溅射率减少。

2）衬底和薄膜产生缺陷　由于离子轰击使邻近表面层的材料在不经过溶解或扩散的情况下生成“伪扩散层”（即过渡层）。在沉积开始时，离子轰击促使膜、基材料发生物理混合、增强扩散、改善成核模式、优先除去结合松散的原子、改变表面覆盖状况等。高能粒子的注入、溅射原子的散射返回和表面原子的反冲注入，将引起邻近表面区非扩散型的混合。这种混合使薄膜与基体之间形成明显的过渡层，其厚度可达几 μm。膜基之间不仅形成较宽的过渡层，而且在过渡层中还会形成新的相。例如 Cu 基体上离子镀 Al 时，在过渡层中会出现 Al_2Cu_3、Al_3Cu_2、$AlCu_2$、$AlCu_4$ 等 Al－Cu 合金相。从而大大提高了膜基附着强度。

离子镀中产生大量的高能离子或粒子，轰击粒子传递给基体或薄膜中晶格原子的能量 E_t 取决于粒子的相对质量比，表示为：

$$E_t = \frac{4MM_t}{(M + M_t)^2}E \tag{11.1-38}$$

式中，E 为入射粒子的能量；M 和 M_t 分别为入射粒子和靶原子的质量。如果 E_t 大于 25 eV，则晶格原子会跃迁到间隙位置上，形成点缺陷。如果 E_t 小于 25 eV，则 E_t 转化为热。晶格上原子的热骚动和跃迁的结合形成了晶格和填隙原子的徙动，从而在表面范围内形成极高的点缺陷密度，甚至有可能使表面的结晶结构变成非晶结构。

邻近表面区缺陷浓度高、温度高，使扩散率加大。由于在表面上易形成点缺陷，小离子有偏析表面的倾向，离子轰击有进一步强化表面偏析的作用并增强沉积原子与基体原子的相互扩散。

3）结构、形貌与成分变化　如果离子轰击产生的缺陷不能运动，则表面结晶将被破坏，变为非晶态。气体进入也会破坏结晶。表面经受离子轰击后，晶体和非晶体的表面形貌发生很大变化，因而使表面粗糙增大并改变溅射率。总的说来，表面形貌在很大程度上与离子轰击能量、粒子种类、入射角、表面状况（如结晶形态）和杂质浓度有关。

沉积膜的形态决定于沉积原子如何进入表面与膜的结构。通常沉积膜与块状材料具有完全不同的性质和特性，例如小的晶粒尺寸、高缺陷密度、较低的再结晶温度、较低的屈服点、较高内应力、亚稳态结构和相组分以及化学成分上的非化学配比特性等。在离子镀沉积过程中，由于离子不断轰击，将影响膜在表面上成核和生长，并发现成核密度随离子轰击而增加，在比较薄的厚度下形成连续膜。衬底充电对于膜成核与核形状的影响也很大。已证明核密度和核形状对于增强膜与基体的附着力非常重要。高熔点的金属，在沉积过程中离子轰击能改变通常的柱状结构为稠密的各向异性结构。涂层膜的形貌、沉积速率、离子轰击三者之间的关系比较复杂。

此外，由于溅射作用会使表面成分与块状材料成分不同，表面区的扩散对成分产生明显的影响。高缺陷浓度和高温会增强扩散。点缺陷易于在表面富集，缺陷的流动会使溶质偏析并使较小的离子在表面富集。

离子轰击能将结合松散的原子溅射出来，或者将原子注入表面而生成非晶态相，从而改变了沉积材料的结晶组分。在有的情况下，离子轰击可使几个原子百分比的不溶气体进入沉积膜中。如果在放电中引入分子型粒子，它可能被解离或电离，形成活性粒子进入膜中，例如引入碳氢化合物作为碳源，生成碳化物。

4）引入气体　低能离子轰击使气体进入表面及正在生长的膜，这正如吸气离子泵吸惰性气体。不溶气体进入表面或沉积膜晶格的能力与迁移率、陷阱位置、温度以及沉积粒子的能量有关 。一般非晶材料注入的气体较结晶材料多。气体注入随粒子能量而增加，直到轰击造成发热使注入的气体释放出来为止。

5）温度升高　绝大部分轰击粒子的能量表现为表面加热。表面状况、质量比、系统的热性质和输入系统的能量决定了被轰击材料的整体温度。

6）薄膜的应力状态　膜层内应力在离子轰击下将会发生显著变化。通常真空蒸发镀膜具有张应力，溅射沉积的薄膜具有压应力。当原子之间所处的位置比它们在平衡条件下



所处的位置更接近时即出现压应力，而由于大量的间隙原子存在，当原子之间的间隙比在平衡位置更大时就出现张应力。由于沉积过程中的离子轰击迫使原子处于非平衡位置，因而必然要增加应力，而且越难熔的材料越易产生应力。通常人们希望有较小的残余应力以获得较强的附着力。但在某些情况下，压应力还起有益的作用，因为处于压缩状态下的材料裂纹不易扩展，因而比自由状态下的材料具有更强的抗破坏能力。

离子镀可提高金属材料的疲劳寿命。这是因为离子镀过程中高能粒子轰击使衬底（工件）表面产生压应力和使基体表面合金化，从而强化了基体表面。

(3) 离子镀过程中的离化率

离子镀的物理过程和许多特性，与蒸气粒子流的离化程度、离子和高能中性粒子参与有关。离化程度反映了被电离的原子数占全部蒸发原子数的百分比，即在单位时间内到达单位面积基体上的离子数目 n_i 与蒸气粒子数目 n_p 之比 n_i/n_p，称为离化率。它是一个非常重要的指标，尤其在活性反应离子镀中该指标更为重要。

在离子镀过程中，中性粒子所带的能量由热蒸发时的加热温度来决定，其值为：

$$W_v = n_v w_v \qquad (11.1\text{-}39)$$

式中，n_v 为单位时间单位面积上所沉积的粒子数；w_v 为蒸发粒子所带动能，$w_v = 1/2kT_p$；k 为玻耳兹常数；T_p 为蒸发材料的温度。

离子的能量由加速电压决定，其值为：$W_t = n_t w'_t$，式中 n_t 为单位时间单位面积所轰击的离子数，w_t 为离子的平均能量，$w_t = eu_t$，其中 u_t 为沉积离子的平均加速电压。

薄膜表面的能量活性系数，可由下式给出：

$$\varepsilon = (w_t + w_v)/w_v = (n_t w_t + n_v w_v)/n_r w_r \qquad (11.1\text{-}40)$$

普通电子束加热的蒸发镀膜中，若蒸发源的温度 2 000 K，则蒸发原子能量平均值约为 0.2 eV，溅射产生的中性原子也有一定的能量分布，其平均能量约为几个 eV；在离子镀中，入射离子的能量取决于基体的加速电压，其能量为 50～5 000 eV。能量活性系数 ε 与加速电压 u_t 的关系很大程度上受离化率 n_i/n_v 的限制。因此为了得到高的能量活性系数，通常采用提高离子镀装置的离化率来达到这一要求。几种离子镀方式的离化率列于表 11.1-12 中。

表 11.1-12　几种离子镀方式的离化率

离子镀的方式	Mattox 二极型离子镀	射频激励型离子镀	空心阴极放电型离子镀	电弧放电型离子镀
离化率 n_i/n_v	0.12%	10%	22%～40%	60%～80%

提高离子镀离化率的方法如图 11.1-63 所示，图 a 中 ARE 为活性反应蒸发离子镀，在基体与蒸发源之间加入一个相对于蒸发源为正电位的第三极（PB），提高了第三电极与基体之间的电场强度，使电离几率增加。图 b 为 BARE，基体加了负偏压，提高了蒸发源与基体之间的电场强度，使离

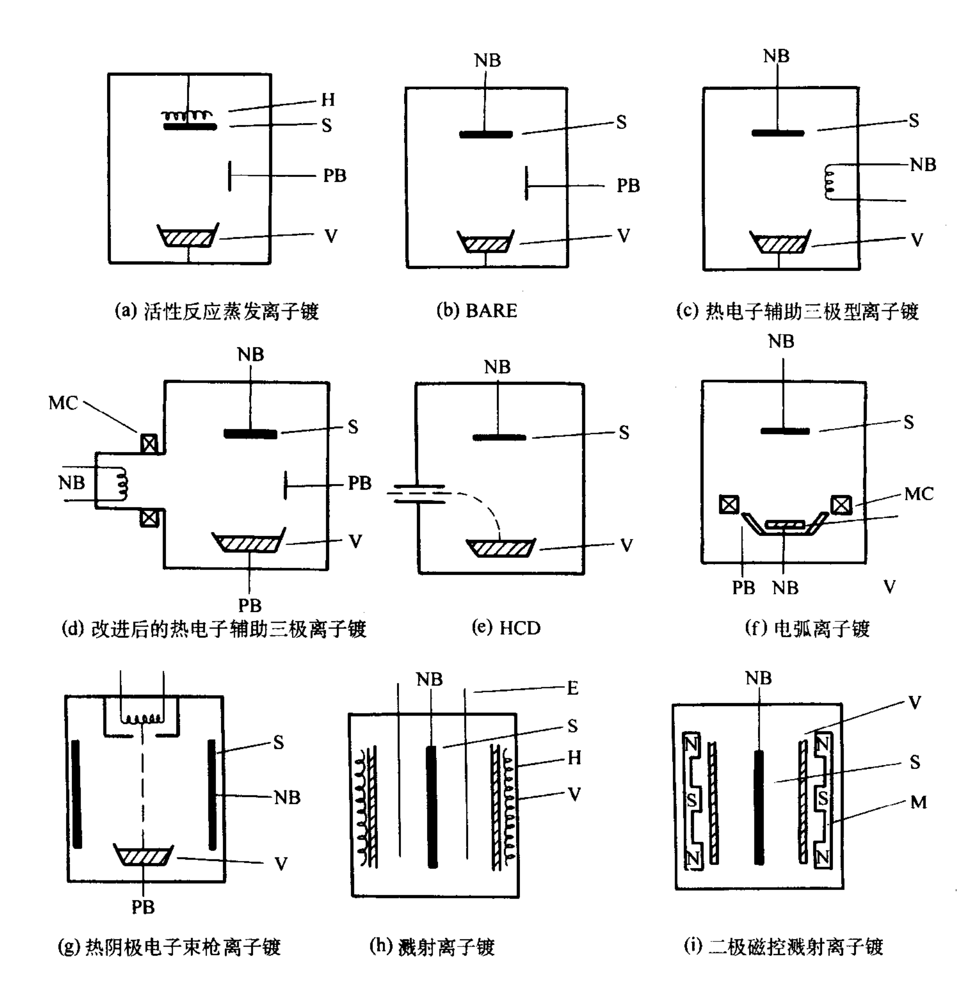


图 11.1-63

S—基体；V—蒸发或溅射源；PB—正偏压；NB—负偏压；M—磁体或磁线圈；E—电极；H—加热器

化率增加。图c为热电子辅助三极型离子镀，在蒸发源与基体之间加入了负偏压的热灯丝电子发射极，增加了放电空间的电子数目，使离化率提高。图d为改进后的热电子辅助三极离子镀，与图c相比，在热灯丝前加了一个限制磁场。一个加速阳极，蒸发源正偏压。蒸发源正偏的目的是为了保证有足够的电子流来产生蒸发。这种装置即使热发射电子辅助离化率提高，又提供了蒸发膜材的方法。图e和图f分别为空心阴极离子镀（HCD）和电弧离子镀，它们以低压大电流的弧光放电来产生大量电离，离化率很高。图g为热阴极电子束枪离子镀，是一种较高气压下的低压大电流热电子弧光放电离子镀。放电产生在枪与处于正偏压的蒸发源之间，加速后的电子束轰击蒸发源，既促使蒸发又产生高的电离。图h和图i分别为溅射离子镀和二极磁控溅射离子镀，前者利用电极E增加溅射产生的二次电子能量，提高电离率；后者则利用磁场延长二次电子的行程来增加电离几率。

（4）离子镀的优点

对离子镀过程的分析和实践已经表明，离子镀技术有以下几个优点。

1）涂层的强附着力　离子的轰击效应是离子镀具有良好附着力的根本原因。离子镀是一种完全没有污染的沉积技术，在沉积前基体表面受到严格的溅射清洗处理，去除了表面的污染和势垒层，并使表面刻蚀粗糙度增加。在沉积过程中，离子沉积的同时还存在着离子溅射过程。溅射可将基体原子溅射下来，然后再与涂层材料的原子一起被电离，再返回基体。在沉积初期，这种反溅射和溅射混合效应，使得在膜基界面形成过渡层或膜材与基体成分的混合层。溅射还可以把与基体或已镀涂层上附着不牢固的膜材原子轰击下来。

高能粒子轰击使表面形成许多晶体缺陷，有利于膜材原子嵌入；离子轰击还能产生离子注入效应。这些都有利于形成膜基过渡层。高能粒子轰击，将能量转变为热使基体表面产生自加热效应，使得在整体不加热的情况下促进扩散和化学反应，在基体和涂层之间形成冶金结合。

2）良好的绕射性　因为蒸发粒子和离子在到达基体以前受到气体分子的多次碰撞而散射，使蒸发粒子散布在基体周围。同时基体是处于负偏压，部分蒸发原子被电离成离子，它们将沿电场的电力线运动，凡是电力线分布之处，离子都能到达。因此，基体的各个表面包括孔、槽，面向蒸发源或背向蒸发源的表面，都处于电场中，膜材的带电粒子都能到达。因而对于离子镀即使形状复杂的基体表面或者背着蒸发源的表面都能得到均匀涂覆。

3）致密的组织　基体处于负偏压是离子镀的必要条件，它使得在辉光放电中形成的离子以及高能中性粒子带有较高的能量到达基体，并在基体表面上扩散、迁移。一部分蒸气粒子即使在空间飞行时形成蒸气团，但到达基体时被离子轰击碎化，在表面形核生长为细密的等轴晶。其中，高能氩离子对改善膜层组织结构起了重要作用。

4）广泛的可镀材质　利用离子镀技术可以在金属或非金属表面，包括石英、陶瓷、玻璃、塑料、橡胶等表面上，涂覆具有不同性能的单一镀层、化合物镀层、合金镀层及各种复合镀层；采用不同的供给材料、不同的气体及相应的工艺参数，能获得表面强化的耐磨层、表面致密的耐蚀镀层、润滑镀层、各种颜色的装饰镀层以及电子学、光学、能源科学所需的特殊功能镀层。

5）高的沉积速率　离子镀的沉积速率通常为1～50 μm/min，而溅射（二极型）只有0.01～1 μm/min。

3.3　活性反应离子镀

活性反应离子镀（Activated Reactive Evaporation，ARE）又称活性反应蒸镀，是离子镀的一种，通过引入活化的反应气体形成化合物薄膜。随着各种技术的综合利用，已将这种离子镀的概念扩大，但基本方法是将放电空间，增加一个具有正电位的探测极（活化极），如图11.1-63中的图a、图b、图d其目的是为了提高蒸发粒子的离化率。以有利于化合物的形成。活化极与蒸发源之间放电电压为20～80 V，但着火电压较高，约200～400 V。一旦着火后，电压陡降，电流突然增加，电流达几安培到几十安培。活化极电流随一次电子束束流的增大而提高，也随放电气压的增加而增加。活化极与蒸发源之间由于电子密度和蒸气粒子密度很高，即使真空度为10^{-2} Pa，也能维持放电。为了提高化合物涂层与基体的附着力，基体还必须附加负偏压0～3 kV，活性反应离子镀的装置如图11.1-64所示。

活化极（探测极）又叫探极，带正电位。探极用ϕ2.3 mm的Mo丝绕成，呈环状（ϕ45 mm）或网状，它有两个用途。

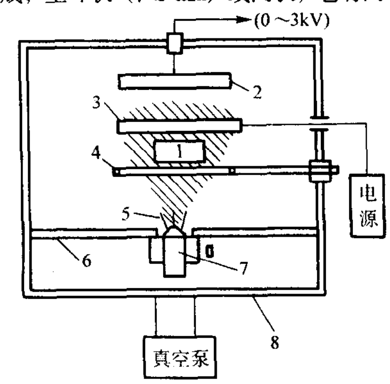


图11.1-64　活性反应离子镀装置示意图

1—等离子体；2—基体；3—活化极；4—反应气体导入；5—正气流束；6—差压板；7—电子束蒸发源；8—真空室

第一，将熔池（坩埚）上面的初次电子和二次电子吸引到反应区域中来，促进电子与蒸发出来的金属原子（如Ti原子）和反应气（如N_2）相碰撞而离化。

第二，促使反应物激活，如果没有探测极，因激活作用差，尽管也通入反应气体（如C_2H_2），但并不能得到TiC的沉积物，而只能得到Ti的沉积物，但也有例外，如（钇）蒸气和氧气之间不管有无激活作用都能生成Y_2O_3。

一般来讲，探测极电流取150 mA，电压取25～40 V是合适的。

活性反应离子镀有如下的特点。

1）衬底温度低。在较低的温度下可获得硬度高，附着性良好的镀层，即使对要求附着强度很高的高速钢刀具、模具等的涂层，如TiN、TiC涂层时，也只需要加热到550℃，故可安排在淬火和回火精密加工之后进行。对于高熔点金属化合物涂层也可以在低的基体温度下进行合成与沉积。

2）可在任何基体上进行涂层沉积，不仅在金属上，而且在非金属（玻璃、塑料、陶瓷等）上均能沉积性能良好的涂层，并可获得多种化合物薄膜。

3）沉积速率高而且可控，通过改变蒸发源功率及改变蒸发源与工件之间的距离，都可以对镀层生成速度进行控制。ARE法沉积速率至少比溅射沉积速率高一个数量级。在沉积TiC涂层时，电子枪功率为3 kW，Ti的蒸发速率为0.66 g/min，C_2H_2的气压在6.67×10^{-2} Pa，蒸发源到基体之间距离在24～15 cm，其沉积速率可达3～12 μm/min、因此可沉积厚膜。

4）化合物的生成反应和沉积物的生长是分开的，而且可分别独立控制，反应主要在活化极和蒸发源之间的等离子区进行，因而基体温度在一定范围内可调。

5）沉积过程清洁无公害，安全可靠。由于在工艺中不使用有害物质，反应生成物也不是有害物质，所以说是无公害。由于不使用氢气，完全不用担心氢气爆炸。



此外，当工件不带偏压时，可直接测温。但也可让工件直接带正偏压或交流偏压，即工件本身也起探测极的作用。这样的反应蒸镀法称为低压等离子体沉积（LPPD）。但有一点应当指出，在工件进行活性反应离子镀前带负高压以便于惰性气体的离子先轰击清洗工件，然后再进行活性反应蒸镀（此时工件不带高压电），这样会提高镀层的附着性。

活性反应离子镀种类，据放电的导入方式不同，有多种多样，见表 11.1-13 。反应活性 HCD 离子镀采用 HCD 电子枪作为放电源，由于它能发出大电流低电压的电子束，所以离子化率同其他方法比较约高 10 倍。

利用活性反应离子镀获得镀层的举例，如表 11.1-14。影响镀层性能的主要因素，包括探测极电流和电压、氮气分压、工件温度、沉积速率，反应时间等。最终集中表现在通过影响镀层的组织和结构来影响镀层的性能。

表 11.1-13 各种活性反应离子镀法

种 类	放电导入法	附加电压	特 征
离子镀（IP）	直接加于工件上	数百～数千伏	温度难于控制，易大型化
高频离子镀（RFIP）	高频电极		离子化率高，但难大型化，温度难控制
活性反应离子镀（ARE）	探测极（DC）…	数十伏	温度易于控制，可大型化
低压等离子体沉积（LPPD）	直接加于工件上（DC 或 AC）	数十伏	温度可以控制，可大型化
空心阴极离子镀（HCD）	电子束	0 至数十伏	离子化率高
活性反应磁控溅射离子镀（ARE－MSIP）	复合等离子体（DC）	数百至千伏	离子化率高，易控制

注：RF 为高频；AC 为交流；DC 为直流。

表 11.1-14 用 ARE 法得到的化合物的工艺参数

蒸发金属与反应气体	气体压力/Pa	探测极电压	工件温度/℃	沉积速度 /μm·min⁻¹	沉积化合物
Y-O_2	1×10^{-2}	有或无	室温	1.3	Y_2O_3
Ti-N_2	4×10^{-2}	有或无	室温	4.0	Ti + TiN
Ti-N_2	4×10^{-2}	有	室温	3.0	TiN
Ti-NH_3	4×10^{-2}	有	室温	3.0	TiN
Ti-C_2H_2	5×10^{-2}	有	450	4.0	TiC
Zi-C_2H_2	4×10^{-2}	有	540	5.0	ZrC
Hf-C_2H_2	4×10^{-2}	有	515	2.5	HfC
V-C_2H_2	5×10^{-2}	有	555	3.0	VC
Nb-C_2H_2	4×10^{-2}	有	540	2.5	NbC

在活性反应离子镀装置能够附设一个电子发射极（增强极），该电极发射的电子促使和增强蒸气粒子与反应气体的活性反应。图 11.1-65 是改进后的热电子辅助电离活性反应离子镀，故称之“强化活性反应离子镀”。这样可以严格控制镀层厚度及尺寸精度，ARE 法最低沉积速度为 0.24 μm/min，

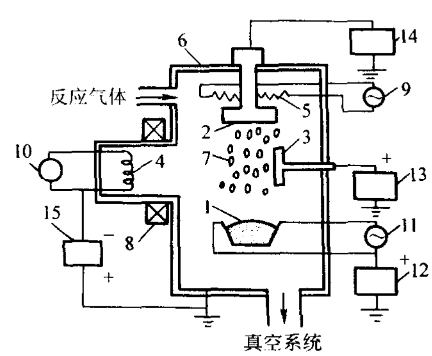


图 11.1-65 强活性反应离子镀装置示意图

1—蒸发源；2—基体；3—加速电极；4—发射灯丝；5—基体加热器；6—机壳；7—等离子体；8—磁场线圈；9—加热器交流电源；10—灯丝电极交流电源；11—蒸发源交流电源；12—蒸发源正偏压电源；13—加速电极正偏压电源；14—基体负偏压电源；15—发射灯丝负偏压电源

强化 ARE 沉积速度可低到 0.1 μm/min。因此膜厚易控制，有利于应用到电子领域的通信元件等需要精确控制镀层厚度的电子元器件。

该装置在热电子发射灯丝的周围加了一个线圈，用于产生一个约束磁场。并设置一个加有正偏压的的加速电极，使发射灯丝产生的热电子能更有效地到达蒸发源与基体之间的等离子体区域，提高了与蒸气粒子、反应气体原子碰撞电离几率，因而强化电离作用。另外，采用了正偏压的蒸发源，使蒸发源能吸引足够大的电子流促使涂层材料蒸发。这种改进的活性反应离子镀装置，能量消耗少，设备利用率较高。

电子发射极及探测极均接直流电源。电子发射极由直径为 0.3 mm 的钨丝制成。

这种附加电子发射极的强化 ARE 装置的特点如下。

1）反应物金属的蒸发以及等离子体的产生和维持可以独立地加以控制。

2）等离子体状况可以广泛地变化，但是沉积速率可保持一个恒定值。即探测极电流可以随着电子发射极输入功率的改变而变化，与金属蒸发率无关。

3）镀层可以在低于 0.1 μm/min 的沉积速率下制备，故镀层厚度可以得到精确控制。

4）电子发射极提供的电子可以产生等离子体，所以可采用电阻加热和激光加热使反应金属蒸发，而不用电子束加



热。这样可使设备简化。

电子发射极的作用明显地表现在探测极的伏安特性曲线上。

图 11.1-66 是 ARE 法与强化 ARE 法的伏安特性曲线，由图可以看出，ARE 法在低于 120 V 时探测极电流只有几 mA，不可能明显地观察到辉光放电；而在强化的 ARE 法中，探测极电流在 55 V 时突然增加，产生辉光放电，此时电子发射极的功率为 36 W。

图 11.1-67 是电子枪功率为 0 时，强化的 ARE 装置的探测极伏安特性。选择电子发射极的输入作为一个参数。当电子发射极的输入功率为 56 W 时，探测极电流在电压为 100 V 时突然增加。这说明此时产生辉光放电。可以说明没有电子枪，仅仅由电子发射极提供电子就可以产生等离子体。

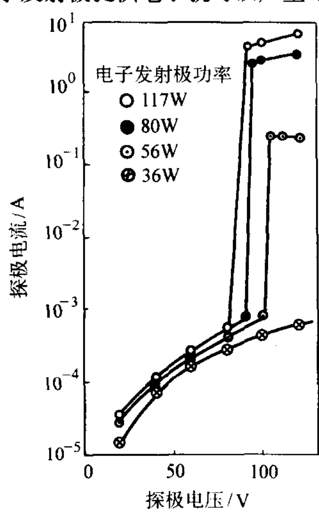


图 11.1-66　ARE 法与强化 ARE 法的探测极伏安特性曲线（电子枪功率 0.5 kW，氮分压 1.33×10^{-1} Pa）

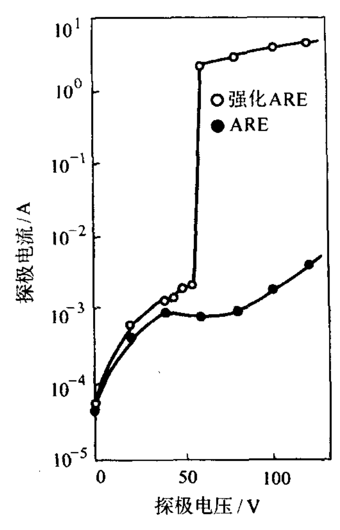


图 11.1-67　强化 ARE 法的探测极伏安特性曲线（电子枪功率 0 kW，氮分压 1.33×10^{-1} Pa）

3.4　溅射离子镀

溅射离子镀（sputtering ion plating）是在溅射沉积的基础上，在基体设置各种方式的偏压，并可通入反应气体，形成薄膜的方法。根据溅射沉积中放电的特征，主要有直流溅射离子镀、射频溅射离子镀和磁控溅射离子镀，还有利用离子枪进行溅射靶材进行沉积的离子束溅射沉积离子镀技术。在本章已对此进行了详尽的讨论，因此不再赘述。

3.5　离化团束离子镀

离化团束沉积（Ionized Cluster Beam Eeposition，ICB）技术是利用具有一定能量的离化原子团实现薄膜的沉积。这种离化后的原子团可以包括几百甚至上千个原子，它在电场的加速下沉积在衬底上。在与衬底接触的瞬间，原子团发生破裂，原子分散开来并沉积在衬底表面。基体接 0 ~ 10 kV 负偏压，在基体和坩埚之间放置热电子反射装置和与基体等电位的辅助加速阳极。

图 11.1-68 是离化团束沉积装置的示意图，其中与其他方法不同的地方主要是离化原子团的产生部分。为了要获得离子团，首先要用蒸发法将被沉积物质以较高的密度蒸发出来。在装置中使用一个只有很小喷口的坩埚来实现物质的蒸发，使被蒸发物质在坩埚内形成 1 ~ 1 000 Pa 的高压蒸气并从坩埚喷口处以黏滞流的形式高速喷出。由于坩埚口很小，而在坩埚外物质的蒸气压只有 10^{-5} Pa 左右，因而在物质蒸气喷出的过程中，它将在绝热条件下发生膨胀并冷凝成许多稳定的原子团。

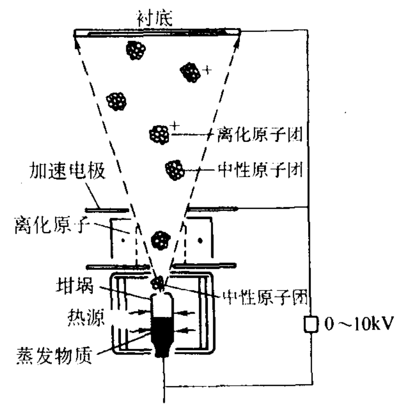


图 11.1-68　离化团束沉积装置的示意图

如图所示，在装置中还设有电子离化部分，它的作用是使发射出的热电子与原子团产生碰撞，使已经形成的原子团带上负电荷。由于离化后的原子团质量相对较大，因此离化原子团间的排斥作用力较弱。在数千伏电场的加速下，它们冲击衬底表面形成沉积，而未带电的原子团则只具有相当于蒸发喷射出的原子团的能量，在冲击衬底时的动能较低。

离化团束沉积的特点是将蒸发的高真空度与溅射的适当范围能量的离子轰击相结合，因而造成：

1）原子团高速冲击衬底将造成衬底局部温度升高；
2）原子表面扩散能力强；
3）创造活化的形核位置；
4）促进各个薄膜核心联成一片，成膜性好；
5）高能量原子团的轰击具有溅射清洁衬底表面和离子浅注入作用；
6）促进衬底表面发生的各种化学反应；
7）沉积速率高等。

利用离化团束技术可以沉积各种材料，其突出的特点包括薄膜与衬底之间有良好的附着力，过程具有高真空度和高洁净度的优点，薄膜表面平整，抑制薄膜的柱状晶生长倾向，可实现低温沉积，可控制薄膜结构，甚至可实现单晶外延等。如果忽略了原子团的形成和它在轰击衬底时与衬底间的相互作用的话，离化团束沉积技术与离子束辅助沉积技术在许多方面具有相同的特点。

离化集团束离子镀可通过控制以下几个参数来控制涂层质量。

1）控制原子集团形成的条件。离化集团束的尺寸、质量流强度与最初形成的原子集团有关。原子集团的尺寸和质

量流强度 kn 与坩锅喷口的长度 L 和喷口直径 D 之间比有关，也与坩锅内的气压 p_o 和离子镀膜室内的气压 p 之比有关。

实验证明，$D=0.5\sim2$ mm，$L/D=1$，$p_o=10^{-2}\sim10$ Pa，$p_o/p>10^4\sim10^5$ 为宜，有利于集团粒子的形成。

2）控制离化条件。采用热电子碰撞或光致电离，使集团原子离化。离化电流 Ie 越高，涂层粒子电离几率越大。当 Ie 为 130 mA 时，离化率为 10%～15%，Ie 为 300 mA 时，离化率为 30%～35%。

3）控制离化团束的能量。

4）通过控制基体偏压和加速极的负偏压改善离化集团的能量，从而改善涂层的组织结构，获得择优取向性好、附着力强的涂层。

利用离化团束离子镀可制作各种功能性薄膜和器件，如表面平坦良好的 ZnO 薄膜，应用于声表面波器件。大面积磁畴均匀的 MnBi 薄膜，应用于磁光记忆元件。ZnS、Mn 薄膜可制作在低直流电压下驱动的高效电致发光器件。GaN 玻璃可制作低价的发光二极管。总之，在超导薄膜、磁化薄膜、光致发光薄膜、高效热电转换薄膜、高绝缘、高导热薄膜及半导体器件、光学波导器件、红外器件、薄膜太阳能电池、半导体表面金属化、表面保护、光学涂层等方面都能应用离化集团束离子镀技术。

3.6　热阴极离子镀

热阴极离子镀（hot cathode deposition），也叫热阴极电弧离子镀（或热丝弧离子镀），是由 Balzas 公司提出的。图 11.1-69 为热阴极离子镀装置示意图。在离子镀膜室的顶部安装热阴极等离子枪室。热阴极由钽丝制成，通过加热至发射热电子。与热空心阴极不同，这是一种外热式的热电子发射极。等离子枪室通入氩气，在枪室的下部有一气阻孔与离子镀膜室相通，等离子枪室与镀膜室形成压差。坩埚接电源正极，热阴极接负极。为引燃弧光，加设辅助阳极。接通电源后，离子枪室的热电子与 Ar 分子产生碰撞，容易产生弧光放电，枪室内产生高密度的等离子体，电子在阳极（坩埚）吸引下由气阻孔引出，射向坩埚。在沉积室空间形成稳定的、高密度的电子束。这种电子束是高密度的低能电子束，起着蒸发源和离化源的作用。

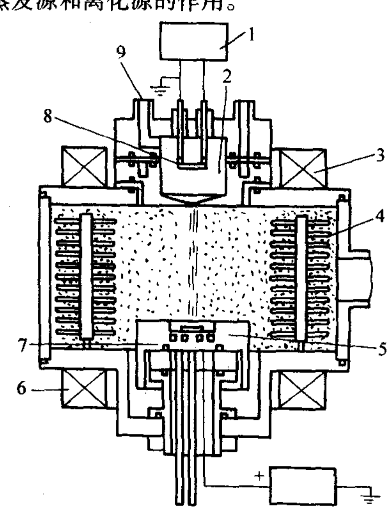


图 11.1-69　热阴极离子镀原理示意图

1—热灯丝电源；2—离化室；3—上聚焦线圈；4—基体；5—蒸发源；6—下聚焦线圈；7—阳极（坩埚）；8—灯丝；9—氩气进气口

沉积室外设两个聚焦线圈，磁场强度约为 0.2T。上聚焦线圈的作用是使引束孔处的电子聚束。下聚焦线圈的作用是对电子束聚焦，提高电子束的功率密度，从而提高蒸发速率。轴向磁场还有利于电子沿沉积室做圆周运动，提高带电粒子与蒸气粒子、反应气体分子间的碰撞几率。因此，这种离子镀方法的离化率比 HCD 离子镀高。

沉积过程中，基体的净化和加热由电子束进行。先将沉积室抽至 1×10^{-2} Pa 后，向等离子枪内充入 Ar。此时基体接电源正极，电压为 50 V。接通电源后，产生的电子束向基体加速，靠电子轰击将基体加热至 350℃。再将基体电源切断加到辅助阳极上，基体接负 200 V 偏压。放电在辅助阳极与热阳极之间进行。基体吸引离子，被溅射净化。然后将辅助阳极电源切断加到坩埚上，此时电子束将聚焦磁场会聚在坩埚上将金属蒸发。若通入反应气体，则与蒸气粒子一起被高密度的电子束碰撞电离或激发。此时，基体仍加 100～200 V 负偏压，故金属离子被吸引到基体上，使基体温度继续升高，并形成 TiN 等化合物涂层。

这种技术的特点是一弧多用，热灯丝等离子枪即是蒸发源、轰击净化源和膜材原子的离化源。热阳极采用外热式灯丝发射热电子，离子枪室起弧真空度，约 1 Pa 左右，对离子镀沉积室污染少，涂层质量高。

3.7　空心阴极离子镀

空心阴极离子镀是在空心热阴极等离子体放电（Hollow Cathode Discharge 简称 HCD）和离子镀技术上发展起来的一种薄膜沉积技术。该技术从 1972 年首创后，广泛受到重视，是非常有前途的离子镀方法。至今已成功地用于装饰、刀具、模具、超高真空部件等特种涂层沉积上。

空心阴极放电分为冷阴极放电和热阴极放电两种。在离子镀中，通常采用热阴极空心放电。

（1）空心阴极离子镀原理

空心热阴极放电原理如图 11.1-70 所示。它是在 $10^{-1}\sim10^{-2}$ Pa 的惰性气体（Ar）下，发射电子的金属管（钽管）由于接电源负极，而加热件接正极，钽管与加热件之间形成异常辉光放电，蒸发源的电子枪功率较小时，例如 1 kW，活化极的电压必须增大到比较高约 80 V 时，电流才能迅速增加。蒸发源的电子枪功率较大时，例如 3 kW，活化极电压，25～30 V 时就出现电流迅速增大，形成稳定放电。从而产生大量的 Ar^+ 轰击钽管内壁，使钽管温度升高，当温度达到 2 300～2 400 K 时，钽管内壁产生很高的热电子发射，使 Ar 电离进一步加剧，使空心阴极辉光放电转变为空心阴极弧光放电。放电形成的电子束向加热件（正极）运动，使加热件在高密度电子束的轰击下迅速蒸发。空心阴极离子镀就是利用空心热阴极放电产生电子束使蒸发源蒸发，浓度极高的蒸气粒子流通过蒸发源上方空间的等离子区时被激发和电离，形成大量的离子和高能中性粒子，飞向施加负偏压的基体，沉积形成薄膜。

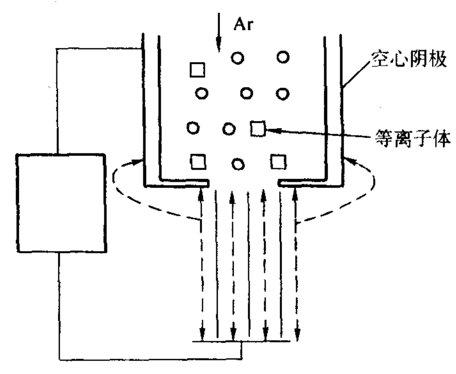


图 11.1-70　空心阴极放电原理示意图

（2）空心阴极离子镀装置

空心阴极离子镀装置有两种形式，一种是90°偏转型HCD电子枪离子镀装置，如图11.1-71所示。一种是45°偏转型HCD电子枪离子镀装置，如图11.1-72所示。90°偏转型可减少钽管受金属蒸气的污染，使沉积面积加大。此外，起束时阳极口不能接地，阳极口与地之间串联400 Ω电阻，以减少阳极口电流，即减少能量损耗，阳极口（辅助阳极）起到辅助起束作用，据Moley，小宫等介绍，不加辅助阳极，束几乎不能起来。

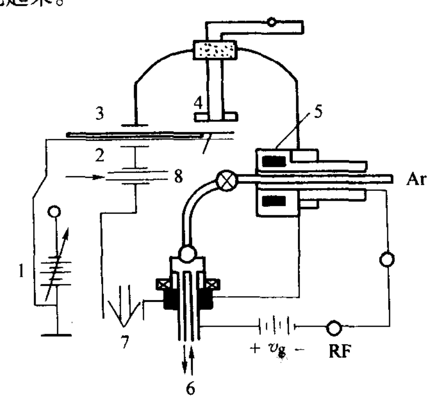


图11.1-71　90°偏转型HCD电子枪离子镀装置

1—整流偏压；2—反应气体；3—热电偶；4—加热器；5—HCD电子枪；6—水冷却；7—真空；8—工件

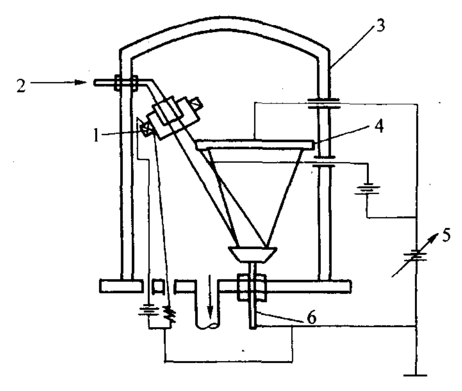


图11.1-72　45°偏转型HCD电子枪离子镀装置

1—HCD电子枪；2—进气；3—钟罩；4—工件；5—高压电源；6—水冷却坩埚

(3) 空心阴极离子镀特征

1) 离化率高，带电粒子密度大，而且具有大量的高能中性粒子。

HCD离子镀中，空心阴极电子枪产生的等离子体既是膜材气化的热源，又是蒸气粒子的离子源，其束流具有数百安培几十电子伏特的能量，比其他离子镀沉积方法高100倍。因此，HCD离化率可达20%～40%，离子密度可达（1～9）$\times 10^{15}$/（$cm^2\cdot s$），比其他离子镀高1～2数量级。在沉积过程中还产生大量的高能中性粒子，其数量比其他离子镀高2～3数量级。这是由于放电气体和蒸气粒子在通过空心阴极产生的等离子区时，与离子发生了共振型电荷交换碰撞，即

$$M^+(\text{高速粒子}) + M^0(\text{热运动原子}) = M^0(\text{高速中性粒子}) + M^+(\text{低速粒子})$$

式中，低速粒子M^+在电场加速后能量增大，再重复上述过程，结果使每个粒子平均可带有几个至几十个eV的能量。因此，由于的大量离子和高能中性粒子轰击基体，即使基体偏压比较低，也能起到很好的溅射清洗效果。同时高能的离子和中性粒子的轰击，使基体表面改变了成膜的物理条件，促进基和膜原子间互相混合和扩散。HCD离子镀沉积的涂层附着力很强，膜质致密均匀。不但可沉积金属涂层，例如Ti、Cr、Mo等，而且适当引入N_2、C_2H_2、CH_4等反应气体，可沉积优良的硬质膜TiN、TiC、CrN等。

2) HCD的放电气压范围通常为0.1～1 Pa，在这样的气压下，蒸气粒子受气体分子散射效应而具有很好的绕射性，使涂层均匀。HCD克服了采用电子束加热必须差压排气的缺点。

3) HCD是在低电压（30～50 V）大电流下工作，电子发射是空心钽管，故操作简单安全。电源可采用一般电焊整流源、喷涂或喷焊整流源，成本低廉。HCD电子束能量密度相当高，约为0.1 MW/cm²，仅次于高压电子束的能量密度0.1～1 MW/cm²，能蒸发各种材料，而且蒸发速率高，因此HCD离子镀的沉积速率大。

4) HCD法制备涂层的致密性相对较好，但仍有针孔存在。因而具有良好的保护作用。图11.1-73为用空心阴极离子镀技术制备TiN涂层的极化曲线。基材选用1Cr11Ni2W2MoV马氏体不锈钢，极化溶液为0.5 mol/L的NaCl溶液。TiN能够提高材料在酸中和中性溶液中的耐蚀性，对基体达到理想的保护作用。涂层具有很好的化学稳定性，对基体的保护是一种机械阻挡作用。

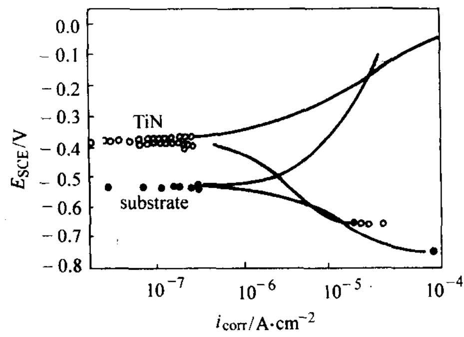


图11.1-73　空心阴极离子镀技术制备TiN涂层在0.5 mol/L的NaCl溶液的极化曲线

3.8　真空电弧离子镀

电弧离子镀（arc ion plating）是采用阴极电弧蒸发源的一种离子镀技术，阴极电弧蒸发源是前苏联学者以等离子体加速器为基础发展起来的等离子体工艺技术。美国的Multi－Arc Vacuum Systems Inc公司从前苏联引进了阴极电弧蒸发源镀膜设备和技术，经不断试验改进后，生产出具有多个弧源的电弧离子镀设备，因而习惯称之为多弧离子镀。

(1) 电弧离子镀的原理、蒸发源结构和特点

电弧离子镀是采用电弧放电方法直接蒸发靶材。将被蒸发的膜材做成阴极靶，安装在镀膜室的四周或顶部。阴极靶即为蒸发器，被安装在一个水冷底座上，接电源负极，镀膜室接正极，电源电压0～220 V，电流20～100 A。基板接50～1 000 V负偏压。抽真空至10^{-2} Pa。后向镀膜室内通入氩气或反应气，调整室内真空度达10^2～10^{-1} Pa。

首先用触发电极将阴极触发短路，在触发极离开阴极表面时，引发电弧放电。此时阴极产生大量金属蒸气，阴极附近气压增高，气体自由程缩短，形成正离子堆积的双鞘层，因此自动维持场致发射型弧光放电。在切断触发极电路后，阴极和镀膜室之间仍可自持弧光放电。场致发射的众多的微小弧斑在阴极靶面迅速游动。阴极斑电流密度达10^5～10^7 A/cm²。电压20 V左右。当阴极靶直径为60 mm左右时，总电流在20～100 A范围内。这种阴极形成强等离子体，金属离化率达60%～90%。

电弧阴极蒸发源处于水冷状态，不形成熔池，靶阴极本身就是蒸发源。由于微弧能量密度非常大，故阴极弧斑以高



达 1 000 m/s 的速度发射金属蒸气流。这一射流是真空电弧中蒸气的主要来源。其中大约每发射 10 个电子就可能射出一个金属原子。这些原子中的一部分可被电离成为能量很高的正离子。维持电弧放电所必须的蒸气就是由这些为数众多的，运动不止的"阴极小弧斑"提供的，叫金属蒸气电弧。这种电弧的特征是：放电使电极产生出对电极间传递电流所需要的蒸气。因此，靶阴极本身又是离化源。

金属蒸气电弧的伏安特性为平特性，当电弧电流由 25 A 增至 100 A 时，放电电压始终在 20 V 左右。真空度的少量变化并不改变这一特性，电弧电流随真空度的升高而增大。

磁场可以控制电子和离子的运动方向和运动速度。施加横向磁场可以增加阴极弧斑的运动速度和弧斑的数量。等离子体的阴极斑点也受磁场力的作用。增加磁场可以提高阴极弧斑在阴极表面的移动速度，加大微弧的分散度。无磁场时，微弧斑汇集成一个大弧斑。加磁场后，大弧斑被分散成许多小网状弧，但若磁场过强时，网状弧集中于对称轴附近，不利于阴极靶面的均匀烧蚀。磁场太弱时，网状弧分布在阴极端面的外圈。故磁场强度应适中，才能使网状微弧布满整个阴极端面，实现均匀烧蚀。

电弧离子镀技术与磁控溅射离子镀技术有许多相同之处其比较见表 11.1-15。

表 11.1-15　磁控溅射离子镀与阴极电弧离子镀技术的比较

性　能	磁控溅射	非平衡磁控溅射	阴极电弧
溅射和蒸发靶材原子所需能量/eV	1 000	1 000	25
损失阴极的能量/%	90	90	30
金属原子离化率/%	10	10	80
镀膜区靶基距离/mm	40 ~ 80	50 ~ 200	200 ~ 400
偏流密度/$mA\cdot cm^{-2}$ ($P_{N2}=0$，$U_1=$ 2 kW，$U_s=-100$ V)			
靶基距 50 mm	0.5	0.5 ~ 10	150
靶基距 200 mm	0.1	0.1 ~ 5	10
临界抽速/$L\cdot s^{-1}$	250	250	50
液滴	无	无	有
镀制复杂工件的难度	困难	可行	容易

根据磁场布置的位置不同，电弧离子镀平面靶源的结构有以下几种形式。图 11.1-74 常用设置直线磁场的小弧源结构示意图，磁场设置在靶材的背面。磁场的产生可以是永久磁铁，也可以是电磁线圈，电磁线圈的优点在于可方便调节磁场的大小。图 11.1-75 为磁场设置在靶材侧面的几种蒸发源结构示意图。图 11.1-76 为脉冲电弧的蒸发源结构示意图。它是利用电容的充放电过程产生脉冲放电。

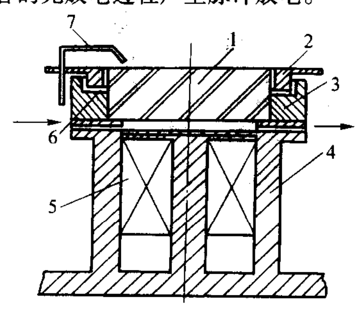
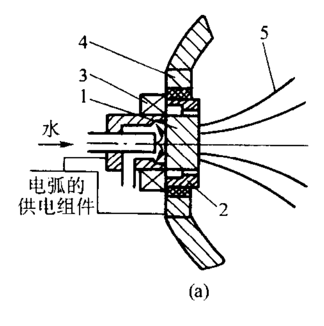
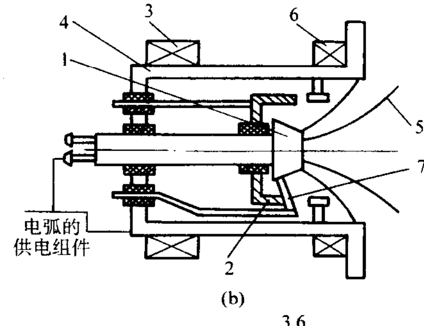


图 11.1-74　常用设置直线磁场的小弧源结构示意图

1—钛阴极；2—导磁环；3—导磁环；4—磁轭；5—线圈（永久或电磁）；6—屏蔽；7—引弧针





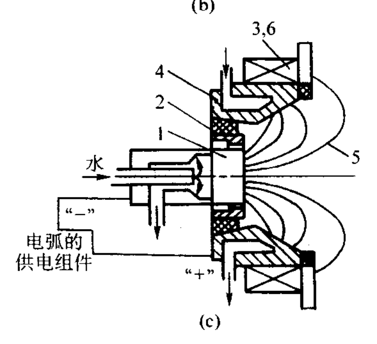


图 11.1-75　磁场设置在靶材侧面的几种蒸发源结构示意图

1—水冷阴极；2—屏蔽；3—电弧稳定磁场线圈；4—阳极；5—电场的电力线；6—加速线圈；7—引弧器

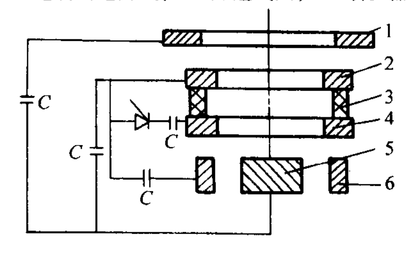


图 11.1-76　脉冲电弧离子源示意图

1—阳极；2—起弧电极；3—绝缘垫圈；4—起弧电极；5—阴极；6—环形起弧电极

平面阴极电弧镀有以下不足之处：①由于平面电弧源的直径一般为几厘米左右，因此在被镀工件大或工件量多的场合，在镀膜室中要在不同位置上安装几个乃至十几个平面电弧源，每个源还需独立的电源供电，使系统复杂化、造价昂贵和不便于操作。②由于平面弧源只能安装在镀膜室内壁上，在沉积过程中被镀工件除了要自转外还要公转；③在沉积过程中只要有一个电弧源灭弧，镀层就不均匀或产生色差，使整炉产品报废；④由于电弧电流集中在靶表面中部小区域内，使电流密度很大，使局部区域的靶材消耗快，因而靶材利用率较低。

同轴旋转封闭电弧离子镀设备兼有平面电弧离子镀和同轴磁控溅射的优点，它在同轴靶上建立电弧放电，并采用旋转封闭磁场将电弧斑约束在长腰形的磁环隙内作螺旋运动，

随磁路系统旋转而在阴极靶表面上产生旋转的电弧放电。靶处在镀膜室中央，结构简单，膜层均匀、操作方便。工件架安装在阴、阳极之间，其只需自转、无需公转、工件装载量多。且靶材利用率高。图 11.1-77 为同轴旋转封闭场电弧源的结构原理图，图 11.1-78 为装置系统示意图。

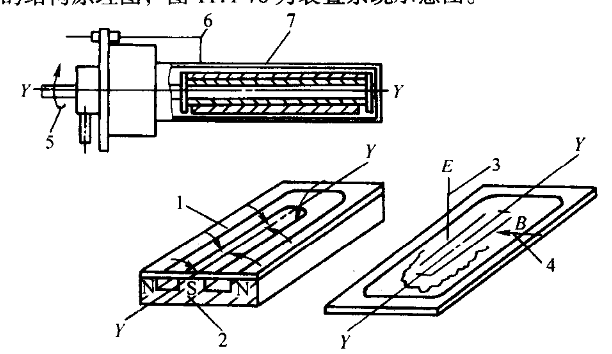


图 11.1-77　同轴旋转封闭场电弧源的结构原理图

1—阴极靶；2—磁路系统；3—电场；4—磁场；5—旋转磁路系统装置；6—触发电极

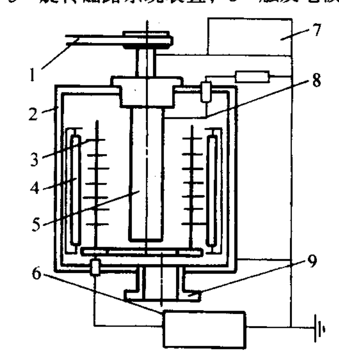


图 11.1-78　同轴旋转封闭场电弧源装置系统示意图

1—磁路旋转系统；2—镀膜室；3—工件架；4—加热装置；5—同轴靶；6—基体轰击电源；7—弧电源；8—触发电极；9—真空系统

多弧离子镀除阴极结构有特色之外，基板的加热、清洗也有其特点。在反应沉积氮化钛之前先用钛离子轰击净化，即将基板先接 500～1 000 V 负偏压，用引弧电极引燃弧光后，采用小电流弧光放电，产生氩离子和钛离子，在基板负偏压吸引下轰击基板，使基板升温并净化。待达到预定温度后，将电弧放电功率加大，基板偏压降至 200～300 V 进行离子镀。由于蒸气密度大，金属离化率高，因此沉积速率和涂层的绕镀性都好。加之蒸发器不熔化，安放位置灵活，因此转动结构可以简化。

多弧离子镀技术有以下特点。

1）金属阴极蒸发器不熔化，可以任意安放使涂层均匀，基板转动结构简化。

2）外加磁场可以改善电弧放电；使电弧细碎；旋转速度加快；细化膜层微粒；对带电粒子产生加速作用。

3）金属离化率高，有利于涂层的均匀性和提高附着力，是实现“离子镀膜”、反应镀膜的最佳工艺。

4）一弧多用，既是蒸发源，又是加热源，预轰击净化源和离化源。

5）设备结构简单，可以拼装，适于镀各种形状的零件，包括细长杆件如拉刀等。

6）不足之处是提高零件的表面粗糙度。阴极发射的蒸气微粒不均匀，有的微粒达 μm 级。细化蒸气微粒是提高涂层质量的关键。

（2）电弧离子镀宏观粒子的抑制方法

阻碍电弧离子镀技术更深入广泛应用的瓶颈问题，是从阴极发射出来的大颗粒，经过放电空间的飞行，仍有大量的颗粒沉积在工件表面，影响工件的粗糙度、耐磨性和抗腐蚀性。进一步的发展要求电弧离子镀在弧源的设计中考虑对宏观粒子的抑制，抑制宏观粒子有两种基本途径，即减少宏观粒子的发射或者在宏观粒子的输运过程中将其滤除。

减少宏观粒子发射有较多种的设计方法，比如受控电弧技术、阴极冷却技术、阴极表面高温反应层以及阴极旋转技术等。前三种的应用比较普遍，也取得了一定的使用效果，而后一种原理上较为新颖，是利用阴极的高速旋转（4 200 r/min）所产生的离心作用，将宏观粒子甩出等离子体喷流，但由于结构较为复杂，其应用受到限制。

P. Sathrum 等人曾报道过一种改进型的弧源设计，利用磁场聚焦的原理在阴极前形成密度相对较高的等离子体区，使涂层中的宏观粒子大幅度减少。设计者认为，等离子体聚焦所引起的热效应是宏观粒子减少的原因之一，即宏观粒子被等离子体加热，产生蒸发，致使粒径减小或直至消除。但计算和实验结果表明，在电弧离子镀的工艺条件下，并不能通过等离子体加热的方法来抑制宏观粒子，原因是宏观粒子在飞行过程中，由于辐射和蒸发冷却，其温度下降很快，甚至在很短的飞行距离内即可凝固。P. Sathrum 等人的改进弧源之所以能大幅度地抑制宏观粒子，是因为这种结构对宏观粒子形成了很好的遮挡作用，同时其磁场结构能使阴极斑点分裂细化，减弱了宏观粒子的发射。

上述方法虽然能减少薄膜中的宏观粒子的含量，但并不能完全清除薄膜中的宏观粒子。比较彻底地清除宏观粒子的方法是用等离子体光学系统过滤等离子体，利用宏观粒子与金属离子质荷比的差别将宏观粒子完全阻挡在沉积区外。常见的弧源结构有三种，即弯管弧源、膝式弧源、穹顶式弧源。三种结构分别见图 11.1-79a、b 和 c。图中 1 为阴极；2 为阳极；3 为线圈；4 为工件；5 为等离子体束；6 为遮挡板兼磁性阳极；7 为弧痕。其共同特点是：①工件架在阴极靶的视野之外；②等离子体束由磁场引导至工件架。

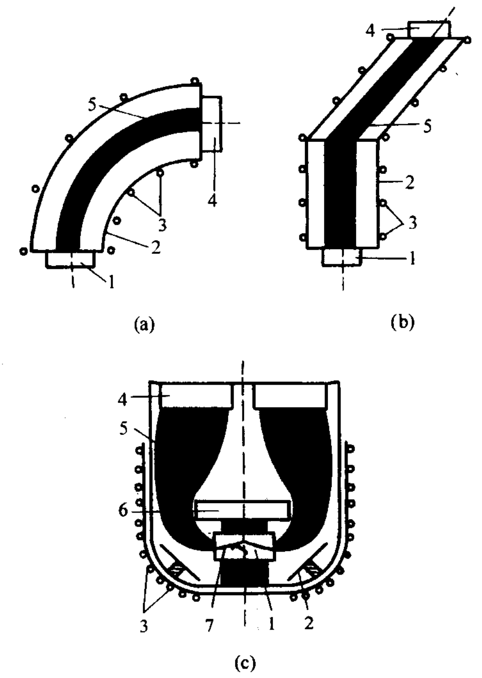


图 11.1-79　常见三种过滤弧源示意图

上述三种结构中以弯管弧源的研究最多。这种过滤弧的方式最早由 I. I. Aksenov 等人使用，现在已经成功地用于沉积半导体、各种金属及合金、金属氧化物、氮化物、碳化物



及类金刚石材质的涂层等。与传统的电弧离子镀涂层相比，过滤弧涂层无宏观粒子杂质、成分均匀、结构致密，满足光学、微电子学薄膜的要求。后两种结构由美国 Livermor 国家实验室开发，其中膝式结构已经有商品设备供应。以上过滤弧源存在共同的缺点：

1）束流直径小，通常在 200 mm 以下，而且不易组成多弧源阵列，使得大面积和大批量的工业生产不能实现；

2）传输的效率有待进一步提高，目前弯管结构最高的传输效率为 25% 左右，离子电流只有电弧电流的 2% ~ 3%。

克服上述缺点的关键在于必须进一步简化弧源结构，特别是应在过滤效果和传输效率之间找到平衡点，在满足涂层本身质量要求的前提下，满足大规模工业生产的需要。

与弯曲的或直线磁过滤大不相同的是，增强的直线磁过滤的磁场有意作成不均匀，圆柱形磁场被安放在线圈内部，留有气隙。影响磁场方位和梯度的几何因子包括气隙数目和隔开的距离，在这种特殊的设计下，磁场最大强度位于轴向上、自耗阴极的前面。

增强直线过滤源（EA）的一个结果是降低了宏观粒子数目，因而相应地降低了沉积膜的结构缺陷和最终的表面粗糙度。这种降低虽未被完全理解，但可归因于至少四种影响；第一种影响是等离子体管道内的宏观粒子分布以及它们与壁的碰撞，这种碰撞会减慢它们的速度并限制了它们在基体上的沉积。第二种影响是阴极表面处的磁场对弧斑行为的改变。第三种影响是由于磁场轴向分量的增加使弧斑分裂，这伴随着每个斑点电流密度的减少和到达阴极斑的离子回流量减少。第四种影响是出现在活性沉积过程中，它涉及到活性氮粒子的阴极表面氮化和“毒害效应”。在等离子体流输运期间 EA 与宏观粒子发生进一步的相互作用，这种相互作用正是与带电粒子（即电子和离子）碰撞的结果，因而会导致宏观粒子的动量传递和蒸发。图 11.1-80 为直线型过滤源的两种形式，图 b 为图 a 的改进型，其特点是在线圈内部加了一个厚薄不等，并带有漏磁缺口的软磁芯，改善了磁场的磁力线分面结构，调节了磁场对阴极靶材的磁场强度，增加了电弧燃烧的稳定性。

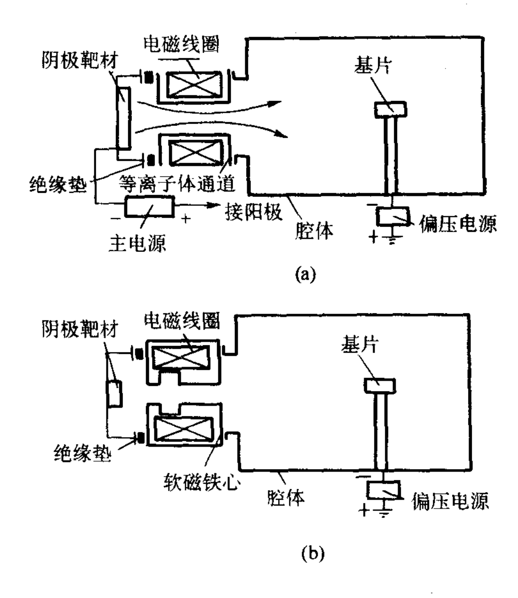


图 11.1-80 增强直线型过滤源的两种形式

电弧放电产生的强电子流在等离子体导管中输运期间与轴向磁场强烈地相互作用，该磁场引起这些电子的磁化和方位角漂移，这些效应可通过调节磁场的形状和强度来控制。在会聚瓶颈磁场形状下则产生电子捕集效应，其结果是电子更强烈地螺旋运动，而且其寿命增加，因而更有效地造成离解、电离和等离子体相组成的变化。实验证明，在这种磁场位形下一旦有一个宏观粒子被发射出来，它与电子和离子的相互作用可导致自身带电、从而导致该粒子被偏转、加热和蒸发。因此，增强的直线型过滤电弧更能够适合于工业化生产的应用和推广。

电弧离子镀技术已成为制备硬质膜的主流技术，除制备二元化合物膜 TiC、TiN、CrN、ZrN 等外，还可利用合金靶材或分离靶，制备三元或多元复合膜，如 TiCN、TiAlN、TiCrN、TiZrN、TiNbN、TiSiN、TiBN 及多元合金 NiCrWTi、NiCrAlY 涂层，并在实际生产中获得广泛的应用。

3.9 离子镀的综合技术

近几十年来离子镀技术取得了巨大的进步，并在世界广泛区域形成了相当规模的产业。目前，在工具硬质涂层的应用中以电弧离子镀为主流技术，空心阴极离子镀和热阴极离子镀也在采用，非平衡磁控溅射离子镀和中频磁控溅射离子镀正在渗入其中，逐步为生产企业所接受。在装饰镀膜行业中，以各种磁控溅射离子镀和电弧离子镀为主。在电子和光学膜领域，则以活性反应蒸镀和磁控溅射离子镀为主。目前的研究集中在对现有技术的改进和完善，以及各种离子镀技术与相关技术的综合利用与发展。

（1）复合离子镀技术

复合式离子镀膜设备由于具有多种不同形式镀膜装置及不同材质的蒸发源及发射靶，它们既可以独立地分别工作又可以同时工作，既能制备纯金属膜又能制备金属化合物膜或复合材料膜，既能制备单层薄膜又能制备多层复合膜。其特点为：一是综合了各种离子镀膜技术的优势，兼顾了各种领域应用薄膜的制备。二是在同一真空镀膜室内一次完成多层单质膜和多层复合膜的制备工作。因而，可广泛应用各种用途的薄膜制备，包括取代轻工产品、塑料制品的电镀处理，以及塑料制品的装饰性镀层。因而，受到人们的广泛注意。

1）电弧与磁控溅射复合离子镀　电弧与磁控溅射复合离子镀技术有多种形式。包括非平衡磁控溅射和电弧复合离子镀技术。图 11.1-81 为柱状磁控靶和平面电弧源真空离子复合镀膜设备示意图。这种复合镀装置可用于工具镀，也可用于装饰镀。用于工具镀时，首先用电弧离子镀进行底层镀膜，然后用柱状磁控靶进行氮化物的膜层沉积，可获得高精度的加工刀具表面。用于装饰镀时，以电弧离子镀进行 TiN、ZrN 装饰镀膜，利用柱状磁控靶获得掺金镀膜。

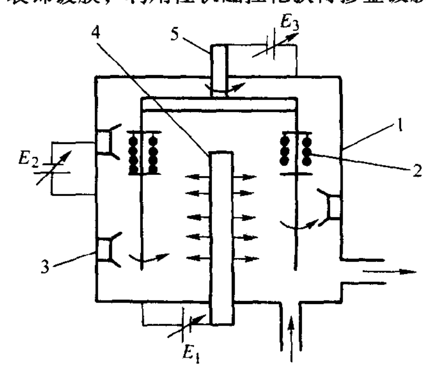


图 11.1-81 柱状磁控靶和平面电弧源真空离子复合镀膜设备示意图

1—真空室；2—被镀件；3—弧源；4—柱状磁控靶；5—转架；$E1$：磁控靶电源；$E2$：弧电源；$E3$：偏压电源

图 11.1-82 为孪生平面磁控和柱状电弧复合离子镀膜设备示意图。这种复合式离子镀膜设备采用了孪生靶的先进技术，克服直流溅射固有的靶中毒、打火等不良弊病，可以镀制诸如 Al_2O_3、SiO_2 氧化优质膜，使镀件的抗氧化耐蚀性能



又有所提高和改善。中心安装柱状多弧靶，靶材为钛或锆。它不但能保持多弧技术离化率高、沉积速率大的特点，还能有效地降低小平面多弧靶沉积过程中很难避免的"液滴"的缺陷，从而可以制备出低孔隙率的金属薄膜或化合物薄膜。在周边安装了孪生平面磁控靶，靶材可为铝或硅，可以镀 Al_2O_3 或 SiO_2 金属陶瓷膜。另外在周边还安装了多个小平面多弧蒸发源，靶材可为铬或镍，可以镀制多层金属膜和多层复合膜。这是一种多用途的复合镀膜装置。

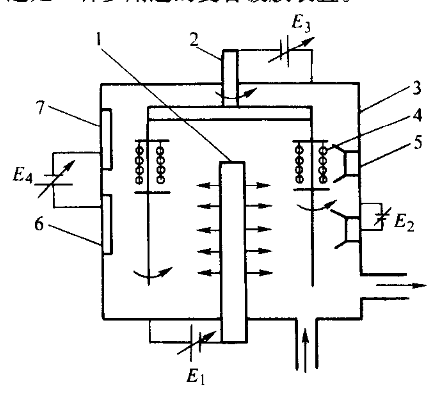


图 11.1-82　孪生平面磁控和柱状电弧复合离子镀膜设备示意图

1—多弧柱状靶；2—转架；3—真空室；4—被镀件；5—小平面多弧源；6—孪生平面磁控靶；7—孪生平面磁控靶

E1：多弧柱状靶电源　E2：小平面多弧源电源

E3：偏压电源　E4：孪生平面磁控靶电源

2）电子束蒸发、电弧与磁控溅射复合离子镀　电子束、阴极电弧源和磁控溅射镀膜技术工作原理如图 11.1-83 所示。由低压等离子体源、电子束蒸发源、阴极电弧源、磁控溅射靶源、基板（工件架）等组成。阴极弧源可以完成沉积氮化钛、磁控溅射靶可进行离子掺金镀、电子束蒸发源及低压等离子体源可在金膜表面沉积透明陶瓷保护膜 SiO_2、TiO_2 等。电子束蒸发源的使用，使得不易制成靶材的材料参与多层或复合膜的制备。

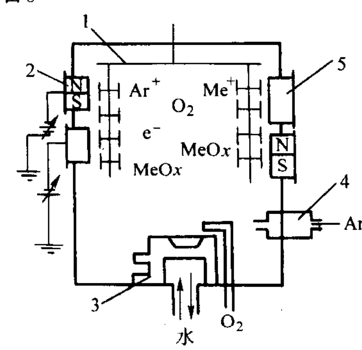


图 11.1-83　电子束、阴极电弧源和磁控溅射镀膜技术工作原理

1—基板（工件架）；2—磁控溅射靶源；3—电子束蒸发源；4—低压等离子源；5—阴极电弧源

3）离子镀和离子源的复合技术　在离子镀装置上配置宽束气体离子源技术，已在实践中获得应用。离子源的作用是对工件进行表面刻蚀清洗，去掉工件表面的氧化层，并可起到离子束辅助沉积的作用。并可实现物理气相沉积和化学气相沉积的复合。如利用阴极电弧源和结合宽束气体离子源，可实现氮化物和类金刚石膜的多层膜。

4）金属离子源和离子镀技术的复合　金属离子源（MEVVA 源）实际上是将阴极电弧发射出的金属离子进行聚束，通过磁场和电场加速引出，实现了相对低成本的金属离子注入。主要用于刀具的硬质膜的沉积，如在电弧离子镀和金属离子源的沉积。金属离子源主要起两个作用，一是金属离子的溅射轰击清洗，二是通过离子注入形成扩散过渡层，提高了膜层的结合强度。

（2）电源技术

在对离子镀技术不断改进和完善的同时，研究人员对离子镀技术中使用的电源进行不断的探索，脉冲电源的应用就是非常成功的例子。在离子镀技术中脉冲电源的应用包括三个方面，脉冲溅射电源、脉冲偏压电源和脉冲电弧电源。

用于溅射电源的是中频电源和双极脉冲电源（A^2K 电源）。中频电源的频率在 10～150 kHz，脉冲电源的频率则更低一些，其上限值约为几十 kHz。双极脉冲电源同时也可用于偏压电源。众所周知，在用反应溅射镀绝缘膜时，直流溅射会发生异常放电现象，即瞬间产生电弧放电，俗称"闪弧"。但在使用中频电源和双极脉冲电源时，靶材周期性地处于高电位和低电位（相对于地），当靶材处于低电位时，靶材吸引离子而排斥电子，在靶物质被溅射的同时，离子电荷可以在靶材表面积累下来；当靶材处于高电位时，靶材吸引电子而排斥离子。电子的流入将中和掉靶材表面的电荷积累，从而抑制了靶面的打火现象。同时，也克服了阳极消失和靶材中毒问题。图 11.1-84 为 A^2K 电源的波形图。实质上是在通常的直流电源上叠加脉冲正电压，因而电压值是不对称的。

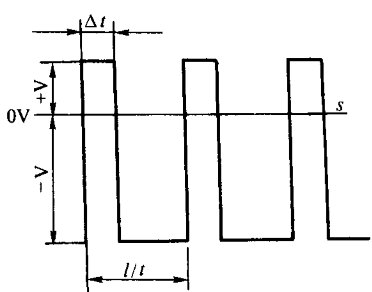


图 11.1-84　A^2K 电源的波形图

脉冲电弧电源是与电弧离子镀相适应的一项技术，据称具有靶面刻蚀均匀，液滴少等特点。

脉冲叠加直流偏压技术是由一个直流基础电压和一个较高的直流脉冲电压组成，直流电压值为 PVD 工艺常用偏压（−50～−300 V）相同，直流脉冲电压值在离子刻蚀范围（−300～−1 000 V）范围，频率为 0～25 kHz，占空比独立可调。为离子镀的低温沉积提供了基础条件。脉冲叠加直流偏压的波形图如图 11.1-85 所示。脉冲叠加直流偏压的优点体现在几个方面的作用：首先，在沉积过程中全部以正离子施加非连续的脉冲式的离子轰击基片表面，而且是全方位的轰击。二是在镀膜过程中，若调整脉冲占空比在较小的范围，这意味着低能离子非连续轰击，基片的温度只有很少的提高甚至不提高。这就可能把施加偏压的高度和基板温度独立调节，在工艺参数的调节中增加了一个自由度。三是，在

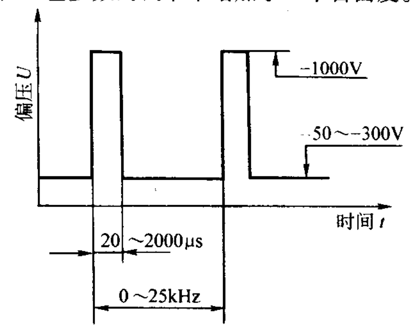


图 11.1-85　脉冲叠加直流偏压的波形图



高压脉冲作用下的离子轰击提高了表面原子的迁移率，增加了反溅射和表面原子位移，这些分子过程提高了膜的结合力和均匀性，降低了膜的内应力，改变了显微结构，有效抑制了柱状晶生长。最后，在实际应用中采用脉冲叠加直流偏压有利于提高工艺稳定性和可靠性，因为脉冲偏压的工作模式允许工艺参数有较大的偏离，也能获得良好质量的薄膜。

最常见的一种是采用 1 000 V 水平的脉冲偏压，并且与电弧离子镀配套使用。Fessmann 等用电弧离子镀加脉冲偏压方法，在高速钢基材上镀 TiN 和 Zr（C，N），其 U_p = 1 200 V，频率 $f = 0 \sim 25$ kHz。当 T_s = 290℃和 U_p = 50 V 时，得到了良好的结合力和工具寿命。Lugscheider 等采用双极脉冲偏压电弧离子镀沉积成功了（Ti，Al）N，对比直流偏压和脉冲偏压的结果证明，用脉冲偏压不仅降低了沉积温度，而且有利于得到高的铝含量。

Perry 等提出了利用非平衡载能粒子作用的另一种低温沉积方案，称为 Hyper2Ion（H2I）技术。这是与 AIP 配套使用的另一种低温沉积。这种方法的特点是，将加速电压提高到 5 ~ 20kV，而典型的占空比仅为 0.1%，频率仍在 1 ~ 25 kHz 范围。他们在 $T_s \leq 150$℃条件下，在低合金钢和 60612T6 铝合金基材上，沉积出了致密、高硬和结合良好的 TiN 镀层。

因而，这种偏压技术特别适合用于在铝合金或低碳钢上镀膜，从而极大地扩展离子镀技术的应用范围。

（3）新型靶结构

阴极电弧与磁控溅射离子镀是工业化中应用最广泛的技术，表 11.1-15 对两种技术进行了比较。这两种技术有多项共同之处。如采用固态靶材构成阴极，利用气体放电产生等离子体，利用轰击靶材产生沉积原子，膜层成分与靶材成分一致，易于镀制合金膜等。此外阴极电弧源与磁控溅射源的结构相似，很容易实现一靶两用。图 11.1-86 为 Robisin 等人设计的两用阴极。阴极电弧工作状态是，为了将弧斑限制在靶面上，夹持靶材的卡盘采用陶瓷材料或聚四氟乙烯，除这一措施外还将磁控溅射状态时要求的阳极屏蔽罩摘掉。

另外，两用的阴极电弧与磁控溅射柱状靶也已研究成功，两种模式下的电源有所差异。

非平衡磁控溅射的各种形式靶如图 11.1-87，结构研究日趋完善，正逐步进入工业化阶段。

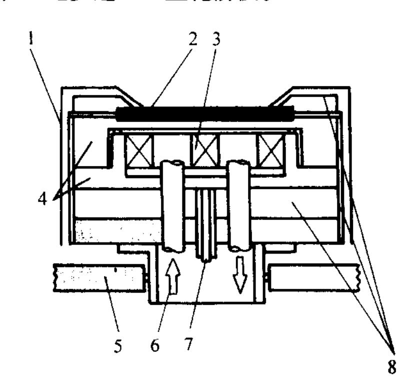
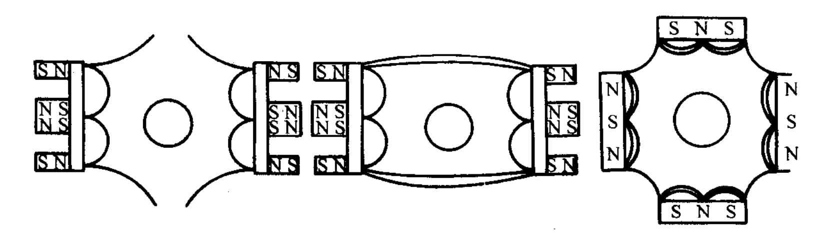


图 11.1-86 磁控溅射和阴极电弧两用靶结构示意

1—不锈钢屏蔽；2—靶；3—电磁线圈；4—铜支撑；5—真空室壁；6—水冷却；7—电源接入；8—绝缘

离子镀技术已经成为工业中广泛应用的镀膜技术，主要的应用在镀硬质膜和装饰性渡层，在抗腐蚀领域的应用还受到一定的制约。但必然会在现代工业中起到更重要的作用。



(a) 对靶磁场不闭合　(b) 对靶磁场闭合　(c) 四靶磁场闭合

图 11.1-87 非平衡磁控溅射的多靶安排形式

编写：唐伟忠（北京科技大学）
李成明（北京科技大学）



第2章　化学气相沉积

化学气相沉积（chemical vapor deposition，CVD）是一种制备材料的气相生长方法。这种方法通过在活化环境（热、光或等离子体）中使含有构成薄膜元素的挥发性化合物分解或与其他气相物质的化学反应产生非挥发性的固相物质并使之以原子态沉积在置于适当位置的衬底上，从而形成所要求的材料。

化学气相沉积（CVD）与物理气相沉积（Physical Vapor Deposition，PVD）的不同之点在于后者是利用高温所引起的物质的蒸发，或电子、离子、光子等荷能粒子的能量所造成的靶物质的溅射在衬底上形成所要求的薄膜。

与PVD沉积方法相比，CVD方法具有更好的覆盖性，可以在深孔、阶梯、洼面或其他复杂的三维形体上沉积。此外化学气相沉积方法还可以在很宽广的范围控制所制备薄膜的化学计量比，这与其他方法相比是很突出的。化学气相沉积其他的优点是设备成本和操作费用相对较低，既适合于批量生产，也适合于连续生产，与其他加工过程有很好的相容性。因此，近年来研究开发了许多种新的CVD方法，包括低压（减压）化学气相沉积（LPCVD），等离子体增强化学气相沉积（PECVD）以及激光辅助的化学气相沉积（PACVD，或LCVD）。一些同时结合了物理气相沉积和化学气相沉积特点的复合方法也已经出现。从20世纪70年代起CVD就已经成为一个举足轻重的产业，仅仅在美国，目前的市场规模就达数十亿美元。

1　化学气相沉积（CVD）理论基础

1.1　化学气相沉积原理

（1）化学气相沉积原理

化学气相沉积（CVD）原理如图11.2-1所示。通过加热液相或固相前驱体（precursor）产生所需的气相反应物（当然也可直接采用气相前驱体），在压差的作用下被输运进入加热的反应器（reactor），在炽热的衬底表面通过化学反应沉积薄膜，废气（反应副产品和还没有进行反应的气体）排出反应器，在经过处理后排放。

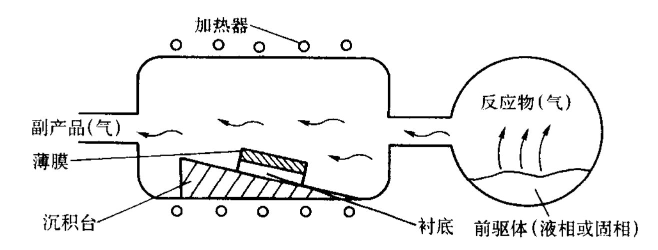


图11.2-1　化学气相沉积原理

通常情况下，CVD过程包含以下几个主要步骤。

1）产生气相活性反应物（在图11.2-1所示情况下是通过液相或固相前驱体的蒸发或升华产生气相反应物）。

2）将气相反应物引入反应室。

3）气相反应物发生气相反应生成中间产物。

① 沉积温度高于气相中间产物的分解温度，在反应器中可能发生中间产物的气相均匀形核反应，产生固相微粒和挥发性气相副产品。在气相中产生的固相微粒可能沉降到衬底表面，并起到结晶中心的作用，而气相副产品则被输运到沉积腔外。所沉积的薄膜（涂层）附着力很差；

② 沉积温度低于中间产物的分解温度，中间产物将通过扩散或对流穿越边界层（boundary layer，指接近衬底表面的一薄层气体，详见气体输运小节），随后可能发生以下几个步骤。

4）气相反应物在加热的衬底表面上吸附，并在气－固界面（即加热的衬底表面）上发生非均匀形核反应，导致固相薄膜沉积和气相副产品的产生。

5）沉积产物沿着加热衬底表面扩散，形成结晶中心，并使薄膜生长。

6）产生的气相副产品依靠扩散或对流穿越边界层。

7）没有反应的气相前驱体和副产品被输运到反应室外。

图11.2-2示意性地对化学气相沉积过程的上述主要步骤作了进一步的说明。

如要获得致密的薄膜或涂层，应当调节沉积工艺参数使其有利于非均匀形核反应的的发生。反之，在同时发生均匀形核和非均匀形核反应时则倾向于得到疏松的涂层。

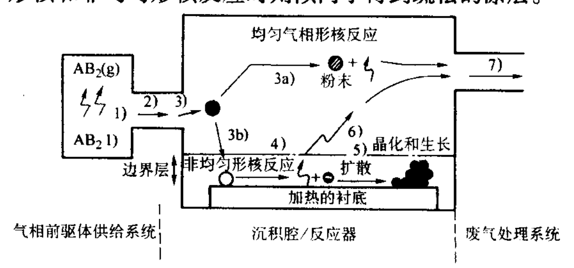


图11.2-2　化学气相沉积（CVD）过程示意图

（2）化学前驱体

1）化学前驱体及其选用原则　化学气相沉积（CVD）过程所采用的前驱体（precursor）可以是气相，液相或固相物质。在液相前驱体的情况下，需要采用载气（carrier gas）使之气化并被携带进入反应室，或采用直接气化（蒸发）的方法。对于固相前驱体，一般可利用升华的方法使之气化。

常用的前驱体包括金属和金属氢化物，卤化物和卤氢化物，及金属有机化合物等等。金属卤化物和卤氢化物在一般情况下要比相应的金属氢化物更稳定。金属有机化合物前驱体则具有反应和沉积温度比卤化物和氢化物低，毒性和易燃性较小等优点。因此在诸如Ⅱ－Ⅵ族和Ⅲ－Ⅴ族化合物半导体材料的沉积，以及高温超导薄膜制备等方面得到日益广泛的应用。但是，金属有机化合物大都是挥发性液体，因此要求非常准确的压力控制。

对于涂层应用来说，前驱体的选择原则如下。

① 前驱体在室温下应当是稳定的。

② 前驱体的气化温度要低，而饱和气压要高。

③ 所产生的气体在低温下（即在分解或发生高温反应前）是稳定的。

④ 沉积速率适当。对薄膜应用（例如半导体工业）来说沉积速率要低，而对要求厚度较大的涂层应用来说沉积速率要高。

⑤ 所要进行的分解或化学反应温度应低于衬底的熔点或相变点。在高温下沉积高温防护涂层（如氧化物）和硬质涂层（如碳化物，硼化物和氮化物）时可用倾向于在高温下发生反应且可提供较高沉积速率的卤化物作为前驱体。而在半导体薄膜沉积（如Si，GaAs，SiO_2）时则可使用氢化物和卤化物在较低温度和较低沉积速率下进行沉积。



⑥ 从安全角度考虑，所用前驱体及其反应副产品的毒性、爆炸性和可燃性要低。这对于大规模工业化生产尤其重要。例如，金属有机化合物前驱体比氢化物的毒性、可燃性和危险性都要小，因此在Ⅲ－Ⅴ族和Ⅱ－Ⅵ族半导体化合物薄膜沉积工业化应用中正在得到日益广泛的应用。

⑦ 沉积成本低。

⑧ 容易提供电子级高纯度商品气体。

本节将对铝化物、金属－金属羰基化合物和氢化物前驱体作一简单介绍。金属有机化合物前驱体将在 MOCVD 一节中另作介绍。

2）卤化物前驱体。卤化物是卤素元素（周期表 VIIb 族）和一个电负性更正的元素（如金属）形成的二元化合物。

① 卤素　卤素包括氟、氯、溴和碘，它们都是在 CVD 中常用的反应物。这些元素以双原子分子的形式存在，化学性质非常活拨。其物理化学性质见表 11.2-1。卤素元素中氟最活拨，可和其他元素直接化合。氯的化学活性比氟稍低。氟和氯在室温下均为气态，这对于它们的输运和计量来说是一大优点。由于它们的化学性质很活拨，因此很容易形成卤化物，但同时也可对大多数材料造成腐蚀，需要采用特殊的耐腐蚀材料，如蒙乃尔合金（monel）和聚四氟乙烯（Teflon），来储存和输运。卤素元素都是有毒气体，氟的毒性最大，氯气次之。

表 11.2-1　卤素元素的相对性质

元素	电负性（kJ·g－atom）	沸点/℃	熔点/℃
F	339	－118	－233
Cl	355	－34.6	－103
Br	331	58.7	－7.2
I	302	184.3	113.5

溴是一种密度较大的暗红色液体。碘是一种黑色固体，在常压下升华产生紫色气体。溴和碘也都用于 CVD，但不如氟和氯普遍。

② 卤化物的制备。卤化物可以用直接和卤素元素反应的方法制备

$$W(s) + 3Cl_2(g) \longrightarrow WCl_6(g) \qquad (11.2\text{-}1)$$

或者用与另外一种卤化物（如 HCl）反应的方法制取

$$W(s) + 6HCl(g) \longrightarrow WCl_6(g) + 3H_2(g) \qquad (11.2\text{-}2)$$

通常倾向于采用反应式（11.2-2），因为反应式（11.2-1）中未耗尽的氯会和经常用作还原剂的氢有发生爆炸的危险。

③ 卤化物的性质。在 CVD 中常用的卤化物前驱体的性质见表 11.2-2。从表中可见，有些卤化物在室温下呈气态或液态，因此 CVD 反应腔中的输运很容易。对于固体卤化物，则必须加热以获得足够的蒸气。有时可采用原位形成卤化物的方法（见后续章节）来避免这个问题。绝大多数卤化物都可以商品形式获得。

表 11.2-2　CVD 常用卤化物的性质

卤化物	熔点/℃	沸点/℃
$AlBr_3$	97.5	263
ACl_3	190	182.7（升华）
BCl_3	－107.3	12.5
BF_3	126.7	－99.9
CCl_4	－23	76.8
CF_4	－184	－128
$CrCl_2$	824	1 300（升华）
$HfCl_4$	319	319（升华）
HfI_4		400（升华）
$MoCl_5$	194	268
MoF_6	17.5	35
$NbCl_5$	204.7	254
ReF_6	18.8	47.6
$SiCl_4$	－70	57.6
$TaBr_5$	265	348.8
$TaCl_5$	216	242
$TiCl_4$	－25	136
VCl_4	－28	148.5
WCl_5	248	275.6
WF_6	2.5	17.5
$ZrBr_4$	450	357（升华）
$ZrCl_4$	437	331（升华）

3）金属-羰基化合物前驱体　金属-羰基化合物是一大类重要化合物，广泛用于化学工业，特别是用于非均匀形核催化剂的生产，CVD 和金属有机化合物 CVD（MOCVD）的前驱体。

① 金属-羰基化合物的特性。羰基化合物是一种由羰基（C═O）和过渡族金属形成的简单化合物。过渡族金属原子的 d－壳层电子未充满。第一过渡族元素系列（3d 壳层未充满）包括 Sc，Ti，V，Cr，Mn，Fe，Co，和 Ni；第二系列（4d）包括 Y，Zr，Nb，Mo，Tc，Ru，Rh，Pd，和 Ag；第三系列（5d）包括 Hf，Ta，W，Re，Os，Ir，Pt，和 Au。对于上述所有的过渡族金属元素，都存在至少一种羰基衍生物。尽管在 CVD 工艺中应用的还只是少数，但更多的羰基化合物在 CVD 前驱体的应用前景正在研究之中。

最简单的过渡族金属羰基化合物是单核的 $M(CO)_x$ 型化合物，换句话说，是仅仅包含一个金属原子的化合物。羰基化合物是憎水性的，但可部分溶于诸如正丁烷和丙烷之类的非极性液体。双核羰基化合物结构更加复杂，但具有和单核的羰基化合物类似的特性。可用于 CVD 的羰基化合物及其性质列于表 11.2-3。

表 11.2-3　CVD 常用羰基化合物及其性质

化合物	熔点/℃	沸点/℃	密度/$g \cdot cm^{-3}$	颜色	结构及形态	评　论
单核化合物						
$V(CO)_6$	65	分解		黑色	八面体晶体	在溶液中呈橘黄色，挥发性，极不稳定
$Cr(CO)_6$	164	分解（180）	1.77	白色	八面体晶体	挥发性
$Fe(CO)_5$	－20	103	1.42	黄色	液体	有毒



续表 11.2-3

化合物	熔点/℃	沸点/℃	密度/g·cm^{-3}	颜色	结构及形态	评　论
单核化合物						
$Ni(CO)_4$	-25	43	1.32	无色	液体	剧毒
$Mo(CO)_6$	150	分解（180）		白色	八面体晶体	挥发性
$Ru(CO)_5$	-22	分解（180）		无色	液体	挥发性极强
$W(CO)_6$	169		2.65	白色	八面体晶体	挥发性
$Os(CO)_5$	-15			无色	液体	挥发性极强
双核羰基化合物						
$Mn_2(CO)_{12}$	152				晶态	
$Fe_2(CO)_9$	80		2.08	黄色	六方晶体	挥发性
$Co_2(CO)_8$	51	52（分解）	1.73	橘黄色	晶体	缺少 CO
$Re_2(CO)_{10}$	170	250（分解）		无色	立方晶体	挥发性
$Ir_2(CO)_8$	160			黄色	晶体	在 CO_2 中升华

② 金属－羰基化合物的制备。许多金属羰基化合物都已是市售商品。但是，在某些情况下，CVD研究者也乐于在实验室自制，表11.2-4总结了部分金属-羰基化合物的制备方法。

表 11.2-4　金属-羰基化合物的制备方法

羰基化合物	制备方法
$Ni(CO)_4$	在0.1 MPa（1大气压）下在80℃和CO直接反应
Fe $(CO)_5$	在0.1 MPa（1大气压）下在150～300℃和CO直接反应
$Co_2(CO)_8$	在25～30 MPa（250～300大气压）、120～200℃下让CO和碳酸钴反应
V $(CO)_6$ Cr $(CO)_6$ W $(CO)_6$ Re_2 $(CO)_{10}$	在20～30 MPa（200～300大气压）、200℃和有还原剂存在的条件下让CO和氯化物反应
$Os(CO)_5$ $Re_2(CO)_{10}$	在300℃下让CO和氧化物反应
$Ru_3(CO)_{12}$	在150℃、20 MPa（200大气压）下让CO和金属乙酰丙酮盐反应

③ 金属羰基络合物。在MOCVD中常用的金属羰基络合物有羰基卤化物和羰基氧氮化物。常见金属羰基卤化物见表11.2-5。

4）氢化物前驱体　氢化物是一类重要的CVD前驱体，不仅可用于诸如硼和硅之类的单质元素的沉积，而且还可与金属有机化合物配合用于Ⅲ－Ⅴ族和Ⅱ－Ⅵ族化合物半导体材料的制备。

表 11.2-5　常见金属羰基卤化物

化合物	熔点/℃	沸点/℃	密度/g·cm^{-3}
$Mn(CO)_5Cl$			
$Re(CO)_4Cl_2$		250（分解）	
$Ru(CO)_2Cl_2$	270		
$Os(CO)_3Cl_2$		280（分解）	
$RhCl_2RhO(CO)_3$	125	升华	
$Ir(CO)_2Cl_2$	140（分解）		
$Pt(CO)Cl_2$	195	300（分解）	4.23
$Pt(CO)_2Cl_2$	142	210	3.48

续表 11.2-5

化合物	色彩和形态	评　论
$Mn(CO)_5Cl$	黄色晶体	在有机溶剂中在120℃失去CO
$Re(CO)_4Cl_2$	白色晶体	
$Ru(CO)_2I_2$	橘黄晶体	CVD前驱体
$Os(CO)_3Cl_2$	无色棱柱状	CVD前驱体
$RhCl_2RhO(CO)_3$	红宝石色晶体	CVD前驱体
$Ir(CO)_2Cl_2$	无色针状晶体	CVD前驱体
$Pt(CO)Cl_2$	黄色针状晶体	在 CO_2 中在240℃升华，CVD前驱体
$Pt(CO)_2Cl_2$	浅黄针状晶体	在 CO_2 中在210℃升华

有许多元素都可和氢形成化合物，但是只有少数氢化物可用于CVD前驱体，主要是Ⅲb，Ⅳb，Ⅴb和Ⅵb族元素的氢化物，列于表11.2-6。

表 11.2-6　在CVD中常用的部分氢化物前驱体

元素	氢化物名称	分子式	沸点/℃
As	砷烷	AsH_3	-55
B	二硼烷	B_2H_6	-92
Ge	锗烷	GeH_4	-88
N	氨	NH_3	-33
P	磷烷	PH_3	-87
S	硫化氢	H_2S	-60
Sb	锑烷	SbH_3	-17
Se	硒化氢	H_2Se	3
Si	硅烷	SiH_4	-111
Te	碲化氢	H_2Te	-2

注：大多数氢化物都有剧毒，必须严格遵照制造商的说明。

（3）化学气相沉积所依据的化学反应类型

化学气相沉积的化学反应类型包括热分解反应，还原反应，氧化反应，形成化合物，岐化反应，可逆输运，以及水解反应，与氨反应，等离子体激发反应，光激发反应等等。下面仅就热分解反应，还原反应，氧化反应，形成化合物，岐化反应，可逆输运等几种比较重要的CVD反应类型作一简单介绍。等离子体激发反应和光激发反应将在“等离子体增强CVD”和“激光CVD”小节介绍。



1）热分解反应　热分解反应（pyrolysis）通常涉及气态氢化物、羰基化合物（carbonyl）以及金属有机化合物等在炽热衬底上的热分解沉积。工业上重要的热分解反应例子包括硅烷的热解制备多晶和非晶硅薄膜，及羰基镍的热解沉积镍膜。

$$SiH_4(g) \longrightarrow Si(s) + 2H_2(g) \qquad (650℃) \qquad (11.2\text{-}3)$$

$$Ni(Co)_4(g) \longrightarrow Ni(s) + 4CO(g) \qquad (180℃) \qquad (11.2\text{-}4)$$

后一反应正是所谓 Mond 工艺的基础，这一工艺百余年来一直用于镍的冶炼。

2）还原反应　还原反应（reduction reaction）通常是用氢气作为还原剂还原气态的卤化物，羰基卤化物，含氧卤化物或其他含氧化合物。一个重要的例子是单晶硅衬底上还原 $SiCl_4$ 按下列反应制备硅的外延膜：

$$SiCl_4(g) + 2H_2(g) \longrightarrow Si(s) + 4HCl(g) \qquad (1200℃) \qquad (11.2\text{-}5)$$

难熔金属如钨、钼等的薄膜则可以通过相应的六氟化物的还原反应沉积：

$$WF_6(g) + 3H_2(g) \longrightarrow W(s) + 6HF(g) \qquad (300℃) \qquad (11.2\text{-}6)$$

$$MoF_6(g) + 3H_2(g) \longrightarrow Mo(s) + 6HF(g) \qquad (300℃) \qquad (11.2\text{-}7)$$

大量的研究表明低温沉积的钨薄膜很有可能是替代半导体集成电路中铝触头和连接的理想材料。有趣的是，WF_6（g）气体直接与暴露的硅表面反应，沉积出钨薄膜，同时释放出挥发性的 SiF_4 副产品。这样硅接触孔可以被选择性地填满钨，而不会在临近的绝缘层表面沉积。

也可以采用金属作为还原反应的还原剂，例如

$$BeCl_2 + Zn \longrightarrow Be + ZnCl_2 \qquad (11.2\text{-}8)$$

$$SiCl_4 + 2Zn \longrightarrow Si + 2ZnCl_2 \qquad (11.2\text{-}9)$$

3）氧化反应　两个重要的氧化反应（oxidation reaction）例子是：

$$SiH_4(g) + O_2(g) \longrightarrow SiO_2(s) + 2H_2(g) \qquad (450℃) \qquad (11.2\text{-}10)$$

$$4PH_3(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 2P_2O_5(s) + 6H_2(g) \qquad (450℃) \qquad (11.2\text{-}11)$$

按反应式（11.2-10）沉积 SiO_2（s）通常是在集成电路制作工艺过程中不允许过高衬底温度情况下采用。按式（11.2-11）将在 SiO_2 中同时溶入大约 7% 的磷，这是为了产生一层流动性较好的玻璃膜，从而得到平整的绝缘层表面，即所谓的"平整化"处理。

另一具有重要工业应用意义的制备 SiO_2 的氧化反应是

$$SiCl_4(g) + O_2(g) + 2H_2(g) \longrightarrow SiO_2(s) + 4HCl(g) \qquad (1\,500℃) \qquad (11.2\text{-}12)$$

上述反应的最终产物是由包含 10 nm（100 Å）左右粒子的烟灰组成的棉花糖似的沉积物。这些沉积物随后再经高温烧结形成完全致密化的石英棒，最后再拉制成石英纤维。到底是生成石英薄膜还是烟灰取决于工艺过程的控制是有利于非均匀形核（heterogeneous nucleation）还是均匀形核（homogeneous nucleation）。均匀的烟灰的形成重要的是应保持在气相中 $SiCl_4$（g）的较高浓度。

4）形成化合物　各种碳化物、氮化物、硼化物等薄膜和涂层都能很容易地用化学气相沉积方法制备。所需的条件只不过是欲沉积的化合物组成元素应以挥发性物质存在，且在气相状态具有足够的化学反应活性。制备硬质、耐磨表面涂层的一些工业应用实例为

$$SiCl_4(g) + CH_4(g) \longrightarrow SiC(s) + 4HCl(g) \qquad (1\,400℃) \qquad (11.2\text{-}13)$$

$$TiCl_4(g) + CH_4(g) \longrightarrow TiC(s) + 4HCl(g) \qquad (1\,000℃) \qquad (11.2\text{-}14)$$

$$BF_3(g) + NH_3(g) \longrightarrow BN(s) + 3HF(g) \qquad (1100℃) \qquad (11.2\text{-}15)$$

一般来说，薄膜或涂层可以采用多种不同的前驱气体（precursor）和不同的化学反应来制备。例如，在已研究得很多的 SiC 系统，最早是在 1909 年通过 $SiCl_4 + C_6H_6$ 的反应制备的。后来则陆续采用 $SiCl_4 + C_3H_8$，$SiBr_4 + C_2H_4$，$SiCl_4 + C_6H_{14}$，$SiCl_4 + C_6H_5CH_3$，以及在同一分子中包含硅烷和碳的许多有机化合物（如 CH_3SiCl_3，CH_3SiH_3，$(CH_3)_2SiCl_2$，等等）。

集成电路用的无渗漏 Si_3N_4 绝缘钝化膜可采用下列反应在 750℃沉积：

$$SiCl_2H_2(g) + 4NH_3(g) \longrightarrow Si_3N_4(s) + 6H_2(g) + 6HCl(g) \qquad (11.2\text{-}16)$$

低温沉积氮化硅薄膜的需求导致了涉及等离子体的化学气相沉积工艺。采用 SiH_4 和 NH_3 可以在低至 300℃的温度下沉积氮化硅薄膜，但膜中含有大量的氢。

5）歧化反应　当非挥发性金属可以形成具有在不同温度范围内稳定性不同的挥发性化合物时有可能发生歧化反应（disproportionation）。某些化合物，特别是卤化物，金属离子呈现两种价态（如 GeI_4 和 GeI_2），且低价化合物在高温下更加稳定时，往往表现出歧化反应。在这种情况下，金属由于与它的挥发性的高价的卤化物反应而被输运到气相之中。然后在低温区发生的歧化反应沉积出金属，重新产生高价态的卤化物。这一复杂过程可以用一个简单的可逆反应表示：

$$2GeI_2(g) \underset{600℃}{\overset{300℃}{\rightleftharpoons}} Ge(s) + GeI_4(g) \qquad (11.2\text{-}17)$$

上述反应可以在容许冷端和热端之间发生物质输运的系统中实现。可以表现出这种输运反应的元素包括铝、硼、镓、铟、硅、钛、锆、铍、和铬。早期半导体实验研究采用如图 11.2-3 所示的反应器利用歧化反应制备硅和锗的单晶薄膜。

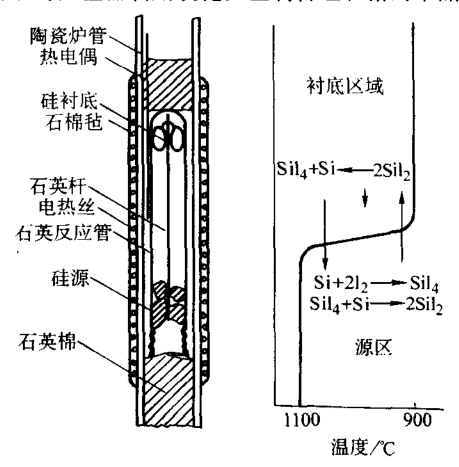


图 11.2-3　用于硅外延膜制备的反应器

6）可逆输运　化学转换或输运过程的特征是在同一反应器维持在不同温度的源区和沉积区的可逆的化学反应平衡状态。采用氯化物工艺沉积 GaAs 单晶（外延）膜是一个重要的可逆输运（reversible transfer）的例子

$$As_4(g) + As_2(g) + 6GaCl(g) \underset{850℃}{\overset{750℃}{\rightleftharpoons}} 6GaAs(s) + 6HCl(g) \qquad (11.2\text{-}18)$$

从气泡发生器来的 $AsCl_3$ 将镓以 GaCl 蒸气的形式输运到衬底上，随后与 As_4 的反应则造成了 GaAs 的沉积。另外，在氢化物工艺中 As 以 AsH_3（砷烷）的形式引入，和 HCl 一起起到输

运 Ga 的作用。这两种工艺本质上涉及相同的气相化学反应，且所用的反应器也相似（见图 11.2-4）。真正重要的是，采用图示的气相外延（Vapor phase Epitaxy，VPE）系统可以沉积二元［主要是 GaAs，和 InP，但也可沉积（GaP，InAs）］和三元［例如（Ga，In）As，和 Ga(As，P)］化合物单晶薄膜。除二元和三元化合物外，采用氢化物 VPE 工艺曾沉积了含 Ga，

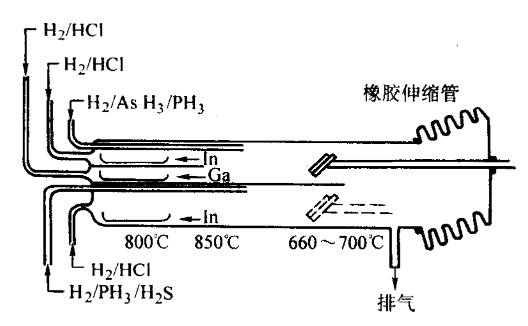


图 11.2-4 用氢化物工艺生长 GaAs 及其他化合物半导体膜的 CVD 反应器示意图

In，As，和 P 的四元化合物半导体外延单晶膜。为获得理想的化学计量成分，要求适当的气体组合以及更加复杂的反应器。这样所得的薄膜仍然是目前研究与开发的热点，目的在于制备各种光电子器件（如激光器和探测器）。用氢化物工艺沉积四元半导体化合物膜时，用 InP 单晶为衬底。在源区发生的气相反应包括：

$$2AsH_3 \longrightarrow As_2 + 3H_2$$
$$2PH_3 \longrightarrow P_2 + 3H_2$$
$$2HCl + 2In \longrightarrow 2InCl + H_2$$
$$2HCl + 2Ga_2Ga \longrightarrow Cl + H_2 \qquad (11.2\text{-}19)$$

在衬底区域的反应包括：

$$2GaCl + AS_2 + H_2 \longrightarrow 2GaAs + 2HCl$$
$$2GaCl + P_2 + H_2 \longrightarrow 2GaP + 2HCl$$
$$2InCl + P_2 + H_2 \longrightarrow 2InP + 2HCl$$
$$2InCl + AS_2 + H_2 \longrightarrow 2InAs + 2HCl \qquad (11.2\text{-}20)$$

上面所举的不过是极其大量研究和工业应用实例中的很小一部分，表 11.2-7 简略地列出了常见元素或化合物的 CVD 沉积工艺。

表 11.2-7 常见 CVD 薄膜和涂层

沉积材料	衬　底	反应气体	沉积温度/℃	结晶特性①
Si	单晶硅	$SiCl_2H_2$，$SiCl_3H$，或 $SiCl_4 + H_2$	1 050～1 200	E
Si		$SiH_4 + H_2$	600～700	P
Ge	单晶锗	$GeCl_4$ 或 $GeH_4 + H_2$	600～900	E
SiC	单晶硅及碳纤维等	$SiCl_4$，CH_3SiCl_3，甲苯，H_2	1 100	P
AlN	蓝宝石	AlC_3，NH_3，H_2	1 000	E
In_2O_3：Sn	玻璃	In 的螯合物	500	A
ZnS	GaAs，蓝宝石	DEZn，H_2S，H_2	825	E
CdS	GaAS，蓝宝石	DECd，H_2S，H_2	690	E
Al_2O_3	Si	Al $(CH_3)_3 + O_2$	275～475	A
	硬质合金	$AlCl_3$，CO_2，H2	850～1 100	A
SiO_2	Si	$SiH_4 + O_2$	450	A
		$SiCl_2H_2 + 2N_2O$	900	
Si_3N_4	SiO_2	$SiCl_2H_2 + NH_3$	750	A
SiNH	SiO_2	$SiH_4 + NH_3$（等离子体）	300	A
TiO_2	石英	Ti $(OC_2H_5)_4 + O_2$	450	A
TiC	钢，硬质合金	$TiCl_4$，CH_4，H_2	1 000	P
TiN	钢，硬质合金	$TiCl_4$，N_2，H_2	1 000	P
BN	钢	BCl_3，NH_3，H_2	1 000	P
TiB_2	钢	$TiCl_4$，BCl_3，H_2	>800	P
金刚石	Si，Mo，硬质合金，石英玻璃等	C－H－O 系统，C 可由任何含碳气体和挥发性液体化合物提供	140～1 100	P 或 E
DLC	Ge，石英，钢等	C_6H_6（r.f 等离子体）	室温	A
热解碳	石墨，核聚变反应器内壁等	CH_4，C_2H_2，C_3H_6 等	300～1 500	P
各种金属薄膜		卤素化合物，羰基化合物，烷基化合物，及有机金属络合物		

① A—非晶膜；P—多晶膜；E—单晶外延膜。

1.2 化学气相沉积过程热力学

一个 CVD 化学反应在给定的条件下是否能够进行是由化学热力学所决定的。在设计化学气相沉积试验之前，应当首先进行化学热力学相平衡计算，判定选定的化学反应在给定的条件下是否能够进行，确定系统中存在的固相和气相物质的性质和相对数量，并借以选择合适的沉积工艺条件范围（沉积温度、压力和反应物浓度）。

（1）化学反应的可行性判据

考虑如下化学反应的一般式：

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD \qquad (11.2\text{-}21)$$

其自由能（free energy）变化为：

$$\Delta G = (cG_C + dG_D) - (aG_A + bG_B) \qquad (11.2\text{-}22)$$

若 G_i 为 i 组元在温度为 T 时的克分子自由能，则有[12]：

$$\Delta G_i(T) = \Delta H^{\ominus}(298) + \int_{298}^{T} c_P \mathrm{d}T - TS^{\ominus}(298) - \int_{298}^{T} (c_P/T)\mathrm{d}T \qquad (11.2\text{-}23)$$

式中，$\Delta H^{\ominus}(298)$ 和 $S^{\ominus}$ 为 i 组元在标准状态（25℃，1 atm）下的生成焓和生成熵，c_P 为 i 组元在标准状态下的比热容，$\Delta H^{\ominus}(298)$，$S^{\ominus}$ 和 c_P 等热力学数据可以从物理化学手册查得[13,14]。依据式（11.2-22）和式（11.2-23）可以计算反应式（11.2-21）在任何温度下的自由能变化。

假如 $\Delta G < 0$，则反应式（11.2-21）可以自发进行，反之，



若 $\Delta G>0$，那么反应不能进行。

假如在一个 CVD 系统中同时存在几个化学反应的 ΔG 都为负值，那么 ΔG 最负（即反应的化学驱动力最大）的那个反应将占主导地位。

若 a_i 为反应式（11.2-21）中 i 组元的活度（activity），那么有

$$G_i = G_i^{\ominus} + RT\ln a_i \tag{11.2-24}$$

$G_i^{\ominus}$ 为标准状态下 i 组元的克分子自由能。将式（11.2-24）代入式（11.2-22），可得到

$$\Delta G = \Delta G^{\ominus} + RT\ln\left(\frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}\right) \tag{11.2-25}$$

在平衡状态下 $\Delta G=0$，生成物和反应物的活度应以平衡态的活度代替，此时有

$$0 = \Delta G^{\ominus} + RT\ln\left(\frac{a_{C(equ)}^c a_{D(equ)}^d}{a_{A(equ)}^a a_{B(equ)}^b}\right) \tag{11.2-26}$$

所以：

$$-\Delta G^{o} = RT\ln K \tag{11.2-27}$$

式中，K 为平衡常数（equilibrium constant），

$$k = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) \tag{11.2-28}$$

从式（11.2-25），式（11.2-26）和式（11.2-27）可得

$$\Delta G = RT\ln\left(\frac{\left(\frac{a_C}{a_{C(equ)}}\right)^c\left(\frac{a_D}{a_{D(equ)}}\right)^d}{\left(\frac{a_A}{a_{A(equ)}}\right)^b\left(\frac{a_B}{a_{B(equ)}}\right)^b}\right) \tag{11.2-29}$$

式（11.2-29）中的 $a_i/a_{i(equ)}$ 项表示第 i 组元的过饱和度（supersaturation）（如果比值大于 1），或亚饱和度（subsaturation）（如果比值小于 1）。因此假如反应物过饱和而生成物亚饱和，那么从式（11.2-29）可看出 $\Delta G<0$，即反应可以自发进行。反之 $\Delta G>0$，反应不可能进行。

对于 CVD 所依赖的的化学反应，方程式（11.2-21）的生成物中应至少有一个为固相（以薄膜形式沉积），其余为气相。对于气相物质，上述各式中的活度可以近似地用该物质的分压代替。对于固相物质，在最简单的情况下（完全纯净状态），可以把活度近似地看成为 1。因此，依据上述的化学热力学原理，不仅可以判断一个选定的 CVD 化学反应是否可以进行，而且还可以判断一个 CVD 化学反应能够进行的趋势和程度，并计算出在达到平衡状态（equilibrium state）时各气相物质的分压。

（2）CVD 相图

图 11.2-5 是沉积 TiB_2 薄膜时用的 CVD 相图的一个实例（以 $TiCl_4$ 和 B_2H_6 为反应气体（前驱体））。从图 11.2-5 所示的 CVD 相图可以看出在 0.01 atm[❶] 和 1 atm 时沉积 TiB_2 薄膜可以选用的工艺参数范围。从图 11.2-5 还可以看出，无论采用什么工艺参数，都不可能得到 Ti 或 TiB 相的沉积。

可以采用平衡常数法或最小自由能法计算 CVD 相图。在采用平衡常数法计算 CVD 相图时，需要知道所有反应物和发生的所有化学反应的信息，并需要求解非线性方程组。最小自由能法需要求解线性方程组，但与化学反应的路径无关。因此更适合于涉及复杂化学反应的 CVD 系统。

CVD 相图可提供系统中存在的平衡相以及固相与气相物种的相对量的重要信息。此外，从在热力学条件下沉积的固相物质克分子数与在没有热力学或动力学条件限制时所能沉积的同一固相物质的最大克分子数之比还可以确定 CVD 反应的沉积效率。

目前已有一些商品化的计算机程序可用于 CVD 相图的计算，如 SOLGAS，SOLGASMIX，FREEMIN，EKVICALC 和 EKVIBASE，以及 MELANGE 等，这些计算机程序大都采用最小自由能原理。图 11.2-5 所示的结果即是采用 SOLGAS 程序计算的。在涉及包含压稳物种的 CVD 反应，或缺乏足够的热力学数据的场合（如 Si-H-Cl/F 系统），可以采用从第一原理（Ab inito）出发的计算方法。

也有人使用统计热力学方法模拟等离子体反应器，金刚石膜气相生长，在钢上采用流态床化学气相沉积形成 Ti 轴承涂层，以及在 Ti-Cl-H 系统的气相反应。

但是，CVD 是一种非平衡过程，已有的研究表明热力学计算和预测对热力学数据的精确性和质量非常敏感。因此，热力学计算在一般情况下仅仅只能提供像 CVD 化学反应是否可以自发进行这样一些基本信息。此外，基于对给定系统中的相平衡和固相与气相物质相对量的分析，也可以提供一些选择沉积参数的指导原则。对 CVD 反应器系统的更准确的分析需要考虑 CVD 过程的化学动力学和质量输运现象。

由于动力学因素的影响，计算的 CVD 相图有时和实验相图可能会有很大的差别，因此通过实验方法建立 CVD 相图仍然是一个乐于为众多研究者采用的实用性做法。

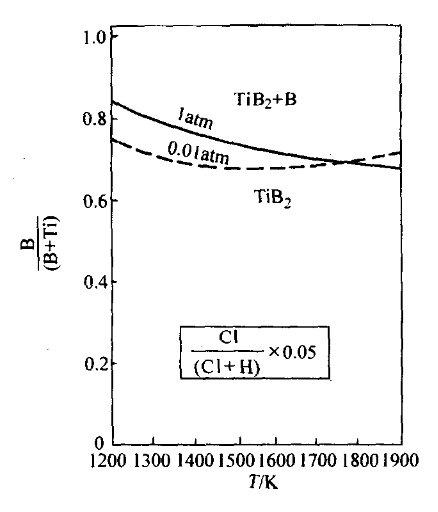


图 11.2-5　在 0.001 和 1 atm 压力下沉积 TiB_2 的 CVD 相图

1.3　化学气相沉积过程动力学

化学气相沉积过程基本上都是非平衡过程，是一种复杂化学系统。化学气相沉积过程动力学涉及气相中和在衬底表面上的化学反应，及在衬底表面的化学吸附和脱附。在理想情况下，CVD 过程的化学动力学关系可以通过对所有可能发生的化学反应路径，包括那些次级反应和竞争性反应的全面分析导出。所有的气相反应和表面反应的反应式和反应速率方程都应加以罗列和分析。而总的反应速率则由其中反应速率最慢的一步所确定。实际的 CVD 过程往往非常复杂，即使对于那些看似简单的 CVD 化学反应系统，也可能包含大量可能发生的化学反应。例如对于在技术上很重要的硅薄膜沉积，在氯硅烷的还原过程中（$SiCl_4(g) + 2H_2(g) \longrightarrow Si(s) + 4HCl(g)$），采用原位质谱分析至少已经识别出 8 种气态的化合物（$SiCl_4$，$SiCl_3H$，$SiCl_2H_2$，$SiClH_3$，SiH_4，$SiCl_2$，HCl，和 H_2）的存在，可能涉及 6 个化学反应，计算这 8 种物质在平衡状态下的分压需要求解由 8 个方程组成的非线性方程组。

迄今为止对 CVD 沉积动力学的比较详细的研究基本上都限于在工业上十分重要的化学反应系统，如半导体工业中 Si 和 GaAs 的沉积。然而，正如 Comfort 和 Reif 在对多晶硅的沉积和硅外延生长研究经过详细的文献调研后所指出的那样，针对这一系统的动力学数据和提出的生长模型都是在同时存在均匀形核反应和非均匀形核反应的条件下得到的，且

❶ 1 atm = 101 325 Pa。

无法完全抑制均匀形核反应的发生。因此，在相当宽广的温度和压力范围内没有任何理论模型可用于表面控制的生长机制，反应级别，及总激活能的分析。

为了研究CVD动力学过程，广泛地采用了各种现代化的分析仪器和技术。比如可采用质谱和光谱（光谱分析在有等离子体存在时特别有效，包括发射光谱和吸收光谱）原位分析，通过监测和识别在气相中存在的各种活性化学物质或基团来推测在气相中可能存在的化学反应。而借助于各种昂贵的表面分析仪器对衬底表面上活性基团的交互作用进行的原位分析有可能提供表面化学反应的更深入的信息，有可能从第一原理而不是从仅仅依赖基于假设的化学反应途径得到数据来更准确地预测薄膜沉积的动力学行为。例如，可用XPS（X-射线光电子能谱仪，X-Ray Photoelectron Spectroscopy）和俄歇能谱仪（AES，Auger Spectroscopy）来研究固体物质表面化学性质的信息。而采用电子能量损失谱（EELS，Electron Energy Loss Spectroscopy）则可提供在衬底表面吸附物种的分子结构的信息。高分辨电子能量损失谱（HREELS，High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy）在研究CVD薄膜生长过程中的质量较小的活性基团（如CVD金刚石薄膜沉积中的CH_3，C_2H_2，C_2和H）在衬底或生长中的金刚石表面的吸附更有其特点。但是这些表面分析仪器不仅非常昂贵，而且都必须在超高真空环境（UHV）工作。因此，有人质疑在超高真空得到的结果可能与低压或大气压下进行的实际CVD过程不符。正因为如此，有不少人越来越倾向于采用光谱技术（光发射谱或吸收谱）作为薄膜沉积的原位监测手段。

通过实验测量薄膜沉积速率与沉积参数（如沉积温度、压力、反应物浓度等）的依从关系，然后将获得的数据与可能的速率限制反应对照来获得CVD动力学数据是一种广泛采用的方法。

图11.2-6所示为在$TiCl_4$，BCl_3和H_2气氛中沉积TiB_2时的沉积速率r_m与沉积温度T的关系，符合Arrhenius定律

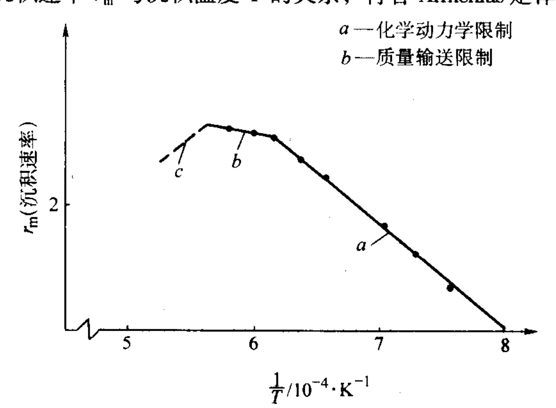


图11.2-6　TiB_2薄膜沉积的Arrehenius曲线

$$r_m = A\exp(-E_a/RT) \qquad (11.2\text{-}30)$$

式中，A是常数；E_a是表观激活能；R是气体常数。

将沉积速率的对数与温度的倒数作图（Arrhenius图，见图11.2-6），可以看出在1 050～1 450℃范围存在两种不同的沉积机制。当温度从1 050℃升高到1350℃时，沉积速率以指数规律迅速增加。这预示着表面化学动力学（即化学吸附、和/或化学反应、表面迁移、晶格连接和表面脱附）可能是速率限制环节。这些表面过程与沉积温度有强烈的依从关系。从图示部分直线的斜率可以得出这些过程的表观激活能为144 kJ/mol。

当温度超过1 350℃时，表面动力学过程的速率大大增加，此时气相物种（反应物）通过边界层（boundary layer）到达生长表面的扩散成为速率限制因素。也即质量输运限制，此时温度对沉积速率的影响减小。这就是在CVD沉积中典型的从低温的界面控制向高温的输运控制的过渡的现象的最好说明。从图11.2-6可以看出此时沉积速率随温度变化曲线的斜率大大减小（图11.2-6中的b区），相应的激活能仅为30 kJ/mol。

在更高温度下（图11.2-6中c区）沉积速率可能会如虚线所示有所下降，这是因为随着沉积温度的升高，反应物浓度降低，或表面脱附现象加剧。此外，在高温下腐蚀性的反应物（如$TiCl_4$）或副产品（如HCl）在沉积过程中对TiB_2的刻蚀反应也可能导致沉积速率的降低。在硅的沉积中也曾观察到在高温下Si被HCl和SiC_2所刻蚀。

如果沉积温度进一步增加，除在衬底表面的非均匀形核外，将有可能引起气相均匀形核的发生。这将导致在气相中直接形成固体颗粒，干扰薄膜的生长，使薄膜显微组织和附着力受到严重影响。在这种情况下，所沉积的薄膜均匀性不好，附着力很差，或者会得到松散多孔的显微组织，同时总体沉积效率也会下降。

由于沉积压力的降低，低压CVD（Low Pressure CVD（LPCVD））的速率限制环节通常会和常压CVD（Atmospheric Pressure CVD，APCVD）有所不同。在低压下，在沉积过程中气相前驱体（反应物）的质量输运速率比表面反应速率高。而在常压下，质量输运速率比表面反应速率低。即在常压CVD的情况下，反应是受质量输运控制（或扩散控制）。

绝大多数CVD工艺，包括热激活CVD（Thermal CVD），等离子体增强CVD（Plasma Enhanced CVD，PECVD），光辅助CVD（Photo Assisted CVD，PACVD）和原子层外延CVD（Atomic Layer Epitaxy（ALE））都是在表面动力学限制区域进行的，这是因为在衬底表面进行的反应较慢，而接近衬底的区域反应物数量又很充足的原故。由于CVD反应器的设计特点，在衬底表面附近的反应物浓度的局部变化几乎可以忽略不计，因此对薄膜材料的均匀沉积有利。

在要求高沉积速率时，热激活CVD也可以在质量输运控制区域进行。例如，在采用CVD工艺在碳芯上涂覆SiC生产SiC丝时，为了获得较高的沉积速率，让沉积过程在质量输运控制区域进行。其他类型CVD工艺，如金属有机化合物气相沉积（Metallorganic Assisted CVD，MOCVD）Ⅲ-Ⅴ族半导体材料时也通常在质量输运控制区域沉积。由于前驱体的消耗，在质量输运控制区域沉积时会发生薄膜厚度不均匀的现象。但是，如果适当采用旋转（或移动）衬底，或沿着衬底方向通过不同入口引入反应物，或形成温度梯度等手段，也可得到厚度均匀的薄膜沉积。

1.4　气体输运过程

输运现象包含以下内容。

1）气体的流动　即气相前驱体从气源供给装置到反应器的流体的流动，质量传输和热传输。

2）接近衬底表面的质量输运　气相前驱体通过扩散穿过边界层到达衬底表面，副产品从衬底表面脱附，穿过边界层输运出去。

影响气体在CVD反应器中的流动的因素有：

1）系统中反应器的温度和温度分布；

2）反应器压力；

3）气体流速；

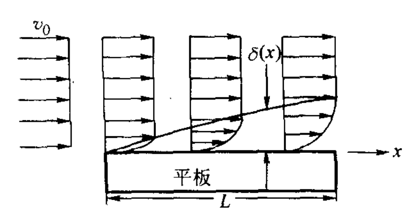
4）气体性质（如密度）；

5）反应器几何形状。

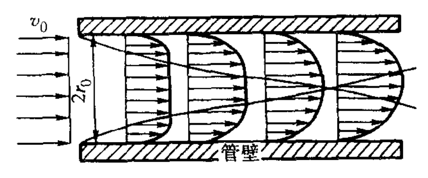
（1）流体力学原理在气体输运中的应用

输运现象受到反应器复杂的几何形状和从气体入口至反应器的巨大热梯度特性的影响。需要应用基本的流体力学概念来描述CVD系统中的气体的流动和气相质量输运。在最

简单的情况（流体沿平板表面的流动）下，如图 11.2-7 所示，气流在接触平板的前缘以前流速是均匀的，为 v_0。然而，继续流动时，必然将形成流速梯度，因为气体将粘附于平板表面。远离平板的地方流速仍然是 v_0，但在平板表面迅速下降到零，形成一个边界层（boundary layer）。边界层的厚度随沿平板流动的距离而增加，由式 $\delta(x)=5x/\sqrt{Re_x}$ 给出，式中 Re_x 为雷诺数（Reynolds number），定义为 $Re_x=v_0\rho x/\eta$，η 和 ρ 分别为气体的黏度（viscosity）和密度。雷诺数定义了层流（laminar flow）和紊流（turbulent flow）的边界，黏度从本质上来讲，其作用就是建立起黏滞性摩擦力，并使气体在平板表面减速。气体黏度典型值变化范围从 0℃ 的 1×10^{-6} Pa·s到 1 000℃时的 1×10^{-4} Pa·s。



(a) 沿平板流动



(b) 沿管路流动

图 11.2-7　气体层流流线图

在整个平板表面，边界层的平均厚度为

$$\bar{\delta}=\frac{1}{L}\int_0^L\delta(x)\mathrm{d}x=\frac{10}{3}\frac{L\sqrt{\eta}}{\sqrt{v_0\rho L}}=\frac{10}{3}\frac{L}{\sqrt{Re_L}} \tag{11.2-31}$$

式中，Re_L 定义为 $Re_L=\rho v_0L/\eta$。因为气体反应物和生成产物都必穿过把沉积薄膜和层流分开的边界层，小的 δ 值有助于促进质量输运（mass transport）速度。这在实践中可以通过增加气体流速（v_0）来实现，这实际上是增加 Re 的值。CVD 反应器 Re 的典型数值可达数百。但是，如果 Re 值超过大约 2 100，那么就将发生从层流向紊流（turbulent flow）的过渡。此时可能产生激烈的湍流（eddies）和旋涡（swirls）不利于无缺陷薄膜的均匀生长，是应该避免的。

对于通过圆形截面管道的气体流动，初始状态的均匀流动在气体进入管道时就发生了改变。边界层在管壁产生，并随沿管道的距离增加而发展（见图 11.2-7）。现在雷诺数由 $\approx2\rho v_0r_0/\eta$ 给出，式中 r_0 是管道的半径。经过一定距离，$Le\sim0.07r_0Re$，稳态流动完全发展起来了，流速断面不再发生任何变化。此刻，沿管道壁的边界层合在了一起，管道截面整个地成了“边界层”。

此时，第 i 组元气体的流量 J_i 为

$$J_i=\frac{P_ir_0^2}{RT}\frac{r_0^2}{8\eta}\frac{\Delta P_i}{\Delta x} \tag{11.2-32}$$

式中，P_i 为该组元气体的分压；r_0 为管径；R 为气体常数；T 为温度，K；$\frac{\Delta P_i}{\Delta x}$ 为压力梯度。在接近平衡条件下，假定任何一种气体的克分子流量已知，那么其他气体的流量就可以从化学计量比系数确定。

除雷诺数外，在流体力学中还定义其他一些重要的参数来描述流体的性质的行为。如克努森数（Knudsen number (Kn)，其定义为：$Kn=\frac{\lambda}{L}$，是气体平均自由程，L 为特征长度）定义了层流，过渡流和分子流分界线。由于前驱体的流量较小，大多数 CVD 反应器都工作在层流区域（Re < 100）。其他一些对输运过程表征重要的量纲为 1 参数还有普朗特数（Prandtl number），施密特数（Schmidt number），格拉学夫数（Grashof number），佩克德特数（Pecdet number）和达姆科勒数（Damkohler number）。例如，瑞利和格拉学夫数表示了系统中自然对流的强度，佩克德特数可预测任何进入沉积区的顺流杂质扩散，而利用气相达姆科勒数可估计反应物的停留时间。

在对 CVD 过程进行流体动力学模拟时，应考虑质量连续性、质量守恒、能量守恒和动量守恒。可用于预测 CVD 反应器中的温度、速度和反应物浓度的分布。

(2) 质量输运控制

质量输运速率与反应物浓度，边界层厚度，活性物种的扩散系数等有关。而这些因素又受到沉积温度，压力，气体流量及反应器几何形状等的影响。

边界层定义为流速从衬底表面的零开始至到达气相整体（宏观）流速时的距离。Grove 使用了停滞层模型研究了边界层的质量输运。边界层的厚度与雷诺数有关，雷诺数增加，边界层厚度减小。正如前面已经讨论过的那样，质量输运控制出现在高温，高压，和低反应物流量的场合。

表面达姆科勒数（Da）（也叫 CVD 数）可用于表征质量输运和表面反应的相对时间，由此可确定 CVD 过程是处于表面控制（Da 较小），还是质量输运控制（Da 较大）。

2　化学气相沉积装置

2.1　CVD 沉积装置设计参数

CVD 薄膜及其制备方法，以及采用的反应体系种类繁多，因此现存的 CVD 装置有许多类型。这些工艺和系统可以粗略地区分和描述为高温和低温，常压和低压，冷壁和热壁，封闭和开放系统等等。结合物理化学气相沉积特点（如等离子体和蒸发源的应用）更大大丰富和扩展了可能的 CVD 工艺的数目。在指定的条件下，即使是在沉积同一种材料时，由于设计和操作的变化因素，往往使比较各个系统的性能变得很困难。但从应用的目的来讲大体可以分为实验研究装置和工业生产装置两大类。实验研究用的 CVD 装置大都是小型的设备，有的可以从市场上购置，但很多 CVD 研究装置都是自制的。CVD 工业生产装置基本上都是大型的，高度自动化，生产率很高的专用设备。但从原理和基本结构来讲，大型 CVD 工业生产设备和小型的实验研究装置并没有什么区别。

在购置或设计 CVD 装置时应考虑以下的因数：

1) 衬底材质和形状；
2) 加热方法和温度；
3) 环境气氛，气密性和真空度；
4) 薄膜种类；
5) 原料气体种类，环境气体种类及组成；
6) 反应器形状和结构；
7) 气体供给方式；
8) 生产规模及重复性，可靠性。

从结构上讲，CVD 装置一般由反应室，气体输送和控制系统，蒸发器，排气处理系统等构成。在反应室中，应设置夹持或安装衬底的试样台，并采用合适的方式加热衬底材料，使其保持一定的温度。在考虑装置结构时应根据所用材料和反应方式来组合 CVD 的各组成部分。

(1) 加热方式

CVD 装置的加热方法如表 11.2-8 所示有电阻加热。高频感应加热，红外线加热和激光加热等，可根据装置结构和薄膜类型选择合适的加热方式。例如在制备氮化硅薄膜时，可选择适合 200～800℃温度范围的加热方法。由于无论采用哪种加热方式均是气相反应，因此应对衬底进行局部加热，以保证反应能在衬底表面上有效地发生。除特殊情况外，不应使环境气体温度高于衬底温度。这样做可以抑制在气相的直接形核。

表 11.2-8　CVD 装置的加热方式

加热方式	原　理　图	应　用　范　围
电阻加热	热板加热（衬底、金属体、埋入加热器） 管状炉（加热线圈、瓷管）	500℃以下的各种绝缘膜，等离子体 CVD 各种绝缘膜，多晶硅膜 减压 CVD
高频感应加热	石墨感应体、反应管、R F加热线圈	硅外延生长及其他
红外加热	衬底、感应体(石墨)、灯泡、灯泡盒、衬底、感应体(石墨)	硅外延生长及其他
激光束加热		CVD 金属膜 (选择性 CVD) DLC 和金刚石膜

(2) 反应器结构

在设计反应器（reactor）时应考虑的最重要的问题是保证所沉积薄膜的均匀性。CVD 反应是在衬底表面发生的，所以应注意以下几点：

1) 应抑制气相直接形核。

2) 对衬底表面应提供充足的反应气体。

3) 应能使气相反应生成产物迅速离开反应区域。

普通 CVD 装置反应器结构型式如表 11.2-9 所示，有水平式，垂直式，圆筒式（水平与垂直的混合结构）等等。感应加热体相应不同的装置结构应采用不同的形状。所依据的原则是应能最大限度地保证薄膜的沉积均匀性及大规模生产的能力。水平型装置具有较高的生产能力，但沿气体流动方向的膜厚分布，浓度分布存在不均匀问题。在垂直型装置中，基片（衬底）安装于旋转圆板形感应加热体上，因此膜厚均匀性高。但垂直型装置不易得到高生产能力。为弥补这一缺点，研制了圆筒型设备。为使 CVD 装置自动化、省力，研究了皮带输送式装置。减压 CVD 常采用图示的热壁管状反应器，由于可在多个基片上同时沉积，具有大量生产和膜厚均匀的优点，是 CVD 装置的主流。

表 11.2-9　CVD 装置反应器结构型式

型式	加热方式	温度范围/℃	结构原理图
水平式	热板式 感应加热 红外加热	≈500 ≈1200	气体、感应体
垂直式	热板式 感应加热	≈500 ≈1 200	感应体、气体
圆筒式	红外加热 感应加热	≈1 200	气体、感应体、气体
连续式	热板式 红外加热	≈500	气体、皮带传动
管式炉	电阻加热	≈1 000	管状加热器、气体、真空

(3) 气体控制系统

CVD 反应气体由原料气和载气（包括稀释气体）组成。

原料气体以气相、液相、和固相状态供给。当原料气体为气态时，由高压钢瓶经减压阀取出，可通过流量计控制流量。原料气为液态时，把液体通入蒸发容器中，同时把载气通入温度恒定的原料液体液面之上，液体在相应温度下蒸发出一定量的蒸气，由载气携带送入反应室（也可以将载气通入液面以下，形成气泡，将蒸发的原料气携带出去）。原料气体以固态供给时，把固体放在蒸发容器上并加热，使其蒸发或升华，再送入反应室中。此时位于蒸发容器与基片表面间的管路系统的温度一般必须高于蒸发容器的温度。原料气体以液态形式供给时，管路系统温度也应高于蒸发容器的温度。原料气体以液态和固态供给时，供给反应室的原料气体量是由蒸发温度和载气流量决定的。几种气体的混合比由相应的流量计和控制阀决定。气体流量控制已可实现完全自动化。

过去，流量控制常采用针阀来限制流量，流量测量则采用浮子流量计。现在测量不大的流量时，一般均采用质量流量计（mass flow controller）。质量流量计是根据通过管路的流量大小，与安装在管路中的传感器的温度差相关的原理来测量流量的。传感器温度差作为电压信号输出，可用数字显



示。如图11.2-8所示，质量流量计装有两个传感器，一个用于保持热平衡状态的加热线圈，以及数字电路和放大器，显示器等器件。可以通过信号反馈给气体流量调节阀，使直流输出保持设定值，实现流量的自动控制。质量流量计的采用，极大地提高了CVD薄膜沉积过程的可控制性和重复性。已经在市售的CVD设备上广泛使用。

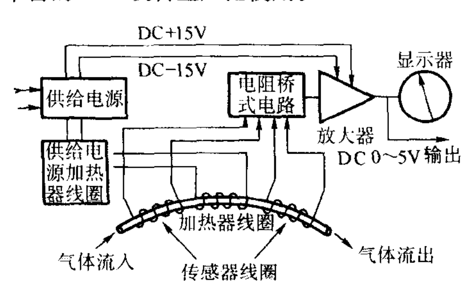


图11.2-8 质量流量计原理图

对CVD涂层的性能和可靠性的日益增加的要求，意味着对CVD工艺所用的原料气体的纯度的要求越来越严格，因为杂质是CVD涂层缺陷的主要来源。现在，纯度为6个9（99.9999%）的要求已很普通。MOCVD所用的气体甚至要求杂质的浓度以10^{-8}（十亿分之一）来计算。但即使生产厂家能够提供这样高纯度的气体，也不能保证CVD薄膜的纯度，因为气体在运输和处理过程中，还可能受到污染。因此，建议在使用现场，在气体进入CVD反应器之前对气体进行净化和过滤。这可以采用：催化剂吸收、钯扩散、吸气剂、化学吸附和过滤的技术方法。采用催化剂吸附可以去除如H_2、O_2、CO和碳氢化合物，催化剂把这些杂质转变成CO_2，H_2O和其他能被分子筛和冷阱吸收的物质。最终可使气体纯度达到10^{-7}。钯可以容许氢气，但不容许别的气体通过，因此可以用来净化氢气。加热到400℃的钯膜，可以将氢气净化到10^{-7}以内。但要求保持较大的压差，以得到可用的氢气流量。吸气性金属（如锆和钛）加热到400℃时可以和气流中的O_2、H_2O、N_2、H_2、CO、CO_2及碳氢化合物等杂质反应，可以使气体净化到10^{-6}。化学吸附和过滤的办法也可用来净化气体。

（4）排气处理系统

CVD工艺不像PVD（如溅射，离子注入）那样要求很高的真空度，因此真空系统相对简单，成本也较低。一般说来，机械泵即可满足大多数CVD设备的要求。最好选择用耐腐蚀材料制作的轴流式泵。在维护良好的条件下，真空泵可以安全运转很长的时间。

CVD工艺中所涉及的很多气体都是属于有毒、易燃、易爆、或强腐蚀性的气体，因此除必须就具体的情况考虑切实可行的安全措施外，还要考虑真空泵及管路系统的腐蚀问题。典型的排气系统如图11.2-9。系统中设置了粒子捕集器，以去除气流中的固体例子，否则有可能使真空泵损坏。设置粒子捕集器还可以防止返油。除此之外，系统中还设置了闸阀、压力表和气体传感器。如果需要很大的气体流量，在轴流泵外还需加装罗茨泵。在轴流泵后面设置油雾滤清器和气体洗涤器，使有毒成分中和。通常也可采用气体燃烧器使硅烷，磷烷，硼烷等有毒气体分解。

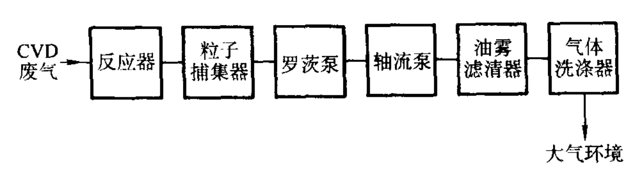


图11.2-9 CVD废气处理系统示意图

排气系统的设计要求对CVD系统中各种气体和液体，包括残留的原料和反应副产物的准确识别。要求气密性很好的管路系统，阀门和合适的机械或化学的气体滤清器以去除或中和危险气体成分，在机械泵设置不锈钢过滤器去除油雾。

2.2 CVD装置实例

（1）热壁反应器

热壁反应器本质上是一个恒温炉，通常用电阻元件加热，用于间断式生产。图11.2-10所示为用于在切削工具上涂覆TiN，TiC，Ti（CN）涂层的CVD热壁反应炉。这些材料可以依次以十分精确控制的条件沉积。这种反应器可以设计得很大，一次可以涂覆成百个零件。热壁反应器另一个例子是半导体器件生产中掺杂硅的外延沉积。如图11.2-11所示，硅基片按垂直方向放置，以减小粒子对沉积面的污染，与水平装载方式相比可以大大增加生产能力。用于半导体生产的热壁反应器通常在低压（比如1 133 Pa）下操作。

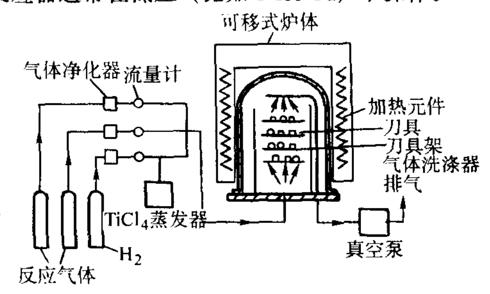


图11.2-10 切削工具涂层的CVD生产设备

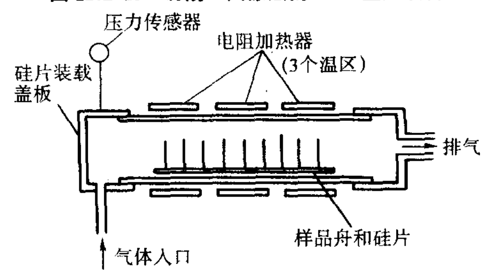


图11.2-11 掺杂硅片外延的低压CVD装置

热壁反应器的优点是可以非常精确的控制反应温度。缺点是沉积不仅在基片表面，也在炉壁上和其他元件上发生，因此要求定期地清理炉壁或更换炉衬。

（2）冷壁反应器

在冷壁反应器（也叫绝热反应器）中，基片由感应或辐射方法直接加热，而炉壁保持较低温度。多数CVD反应是吸热反应，所以反应在较热的衬底表面发生，较冷的炉壁上不会发生沉积。图11.2-12所示的冷壁反应器为用于VLSI

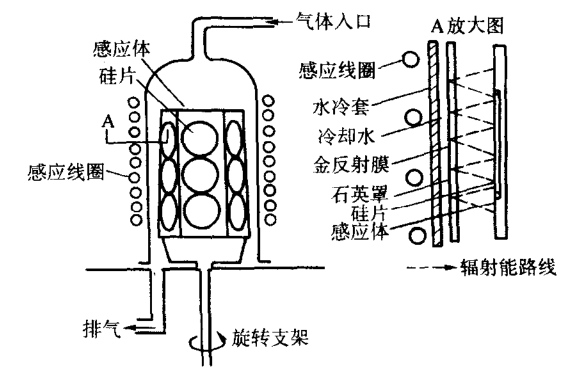


图11.2-12 用于硅外延的冷壁反应器



（超大规模集成电路），双极管和 MOS 器件硅外延的双室反应器。该反应器用感应加热，炉中设置的辐射反射屏（见放大图 A）可以提高热效率，增加沉积的均匀性。图 11.2-13 是冷壁反应器的另一实例，该反应器在常压下工作，采用热板加热，用传送带实现连续式生产。预热区和冷却区的设置可以减小对基片的热冲击。这样的装置广泛用于半导体器件 SiO_2 钝化膜和电介质层的大规模工业化生产。

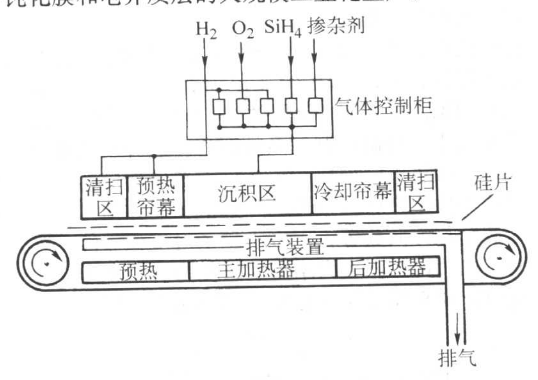


图 11.2-13 常压沉积 SiO_2 的连续式冷壁反应器

(3) 常压和低压（减压）反应器

前面曾经讨论过压力对 CVD 沉积的影响。在常压（大气压）下，反应气体和生成气体的输运速率（穿过边界层的扩散速率）较低，反应受扩散控制。

反之，在低压下（比如，< 133 Pa），反应物和生成物两者的气相输运速率都随压力的降低而按压力的反比例增加。较低的气体压力的主要作用是增强了反应气体和生成气体产物穿过边界层在平流层和衬底表面之间的质量输运。由于气体的质量流量与 D/δ 成正比，且扩散系数与压力成反比，所以在低压 CVD 的情况下，D 要高大约 1 000 倍。这远可以抵消 δ 的增加，δ 是与雷诺数的平方根成反比的。与常压反应炉相比，在低压 CVD 反应炉内，气体流速一般来讲要高 10 ~ 100 倍，气体密度低 1 000 倍，黏度基本上不变。因此，雷诺数低 10 ~ 100 倍，而 δ 大 3 ~ 10 倍。因为 δ 的改变主要是由于压力的变化所引起，所以对低压 CVD 来说，质量输运速率可以提高 1 个数量级。压力降低，气体平均自由程增加，这意味着可以把衬底放置得彼此更靠近一些，这样就使系统的生产量增大了。当把气体分压归一化后，LPCVD 系统的薄膜沉积速率要高于传统的常压 CVD 系统。但是，如果降低操作压力是靠减小反应气体的分压来达到的话，那么可能达不到上述效果，因为化学反应动力学速率（一级化学反应）也许是与反应物的分压成正比的。靠降低载气的压力来降低操作压力总是有好处的。在低压下，表面反应是速率控制因素，质量输运所起的作用远比常压 CVD 的情况小得多。

从实践的观点来说，上面的讨论意味着低压 CVD 在一般情况下能提供更好的膜厚均匀性和阶梯覆盖性，以及更高的薄膜质量。在常压 CVD 中某些反应气体必须用惰性气体高度稀释以避免气相形核（gas phase nucleation）的发生。然而在低压 CVD 的情况下，一般没有必要进行稀释。但是，常压 CVD 系统结构更简单，价格更便宜，可以连续性地运转，适宜大批量生产。最近，常压 CVD 装置得到了进一步的改进，所沉积薄膜的质量得到了显著的提高。现在，选择常压或是低压 CVD 系统的理由再也不像过去那样容易说清楚了。表 11.2-10 列出了用于切削工具涂层和半导体器件生产的典型 CVD 系统。是否选择热壁或冷壁，抑或在常压或低压下工作，应在认真考虑设备价格、生产效率、操作难易程度和薄膜质量等所有因素后才最后作出决定。

可用于 SiO_2 和 BPSG（硼磷硅酸盐玻璃）工业化生产的常压 CVD 系统见图 11.2-14。

表 11.2-10 典型生产型 CVD 系统

涂层类型	应　用	反应器类型	压　力
BPSG（硼磷硅酸盐玻璃）	半导体材料钝化膜	冷壁式	约 133 Pa
硅外延	半导体	冷壁式	10^4 Pa ~ 1 atm①
SiO_2	半导体材料钝化膜	冷壁式	1 atm①
TiC 和 TiN	切削工具	热壁式	133 Pa
掺杂硅	半导体	热壁式	133 Pa
TiO_2	太阳能电池	冷壁式	1 atm①
WSi_2	半导体	冷壁式	133 Pa

① 1 atm = 101 325 Pa。



图 11.2-14 制备 SiO_2 和玻璃的常压 CVD 设备

3 化学气相沉积工艺

3.1 化学气相沉积工艺参数对薄膜沉积的影响

(1) 化学气相沉积工艺参数范围

1) CVD 温度　化学气相沉积（CVD）要求对包括温度，压力，前驱体种类，反应气体浓度，以及气体总体流动情况等主要工艺参数的精确控制和监测。CVD 是通过化学反应（包括气相反应和在衬底表面的反应，有时衬底可能还会起到催化剂的作用）发生的，在 CVD 过程中实际发生的化学反应决定了要求的沉积温度范围。因此应首先确认所涉及的化学热力学和动力学问题。

沉积温度是 CVD 的关键参数，因为是沉积温度决定了沉积过程的热力学和动力学。沉积温度的选择应使沉积化学反应在衬底表面，而不是在气相中发生，而且还应得到适当的显微组织（晶粒尺寸和形态，织构等）。有时反应气体很小的温度变化（如 25℃）就有可能改变化学反应，或使反应动力学发生变化，从而严重影响薄膜（涂层）的质量。为了保证薄膜沉积的均匀性，关键是要保证使反应气体能够到达衬底表面，且通过控制沉积温度使发生的沉积反应是气相扩散控制。而反应气体的输运则是由反应气体的分压，系统总压，反应器几何形状，以及衬底几何形状所控制。

根据薄膜的用途，可将 CVD 分为低温、中温、和高温三种类型。各种温度范围的反应体系，薄膜种类和用途等可见表 11.2-11。低温生长可制备集成电路中的铝布线，使用温度一般为 400℃。在中温生长条件下，在集成电路制造的中间工艺中扩散至基片内的杂质，不会因为 CVD 工艺的热作用而产生再分布。中温生长可用于钝化、电极材料制备等。高温可用于硅的外延生长，温度高于 1 000℃。

在低温区域，借助于等离子体的激发作用和紫外线的能量（或激光照射），可使成膜的温度变得更低。在集成电路领域，随着硅片的大型化，要求整个工艺在低温下完成，应使温度适合期间的制作条件。例如对于氮化硅薄膜，在不同的反应体系中其 CVD 成长的最佳温度如下。

表 11.2-11　CVD成膜温度范围

生长温度范围	反应体系	薄膜	应用举例
低温生长　常温～200℃	紫外线激发 CVD，臭氧氧化法	SiO_2	
	等离子体激发 CVD	Si_3N_4	钝化
常温～400℃	SiH_4-O_2 系制 SiO_2	SiO_2，Si_3O_4	
常温～500℃		SiO_2	
		PSG	
中温生长　约800℃	SiH_4-NH_3	Si_3N_4	
	SiH_4-CO_2-H_2	SiO_2	
	$SiCl_4$-CO_2-H_2		钝化
	$SiCl_4$-NH_3	Si_3N_4	电极材料
	SiH_4	多晶硅	
高温生长约1 200℃		SiH_4-H_2	
	$SiCl_4$-H_2	Si	外延生长
	SiH_2Cl_2-H_2		

SiH_4-N_2H_4（紫外线激发）　约200℃
SiH_4-N_2H_4　约600℃
SiH_4-NH_3（等离子体激发）　约300℃
SiH_2Cl_2-NH_3　约700℃
$SiCl_4$-NH_3　约800℃

2）气体流动状态　CVD反应是在气流中进行的。对反应器中形成的气体流动状态加以控制会极大地影响膜厚的均匀性。决定膜厚均匀性的因素包括：供给基片表面各点的气体温度和成分应均匀，基片的温度分布也应均匀一致。在前面曾提到在水平型炉中，膜厚沿气体流动方向上是不均匀的，多组份膜在沿气体流动方向上不同位置成分也会产生不一致性。为避免这种不均匀性，应使感应加热体对着气流方向倾斜，或者使基片温度具有梯度分布。

分析气体流动状态与反应结构的关系，使气体流动状态和压力最佳化，这对CVD工艺的优化是很重要的。

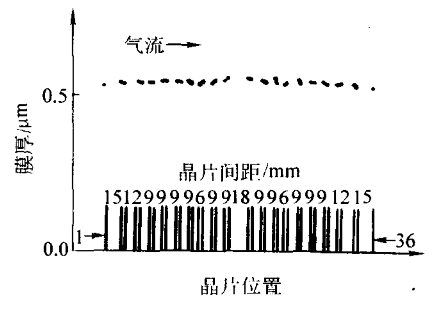
3）压力控制　CVD过程进行的压力范围很广，可从常压（大气压）到高真空。在常压下的薄膜生长过程通常认为是"输运控制"的。此时，诸如衬底温度，气体流量，反应器几何形状，气体黏度等参数对会影响到穿过边界层的气体输运现象，从而会对沉积薄膜的组织和成分产生影响。为了减小CVD反应器的流体力学特性对沉积速率和薄膜成分的影响，许多CVD工艺都在远低于大气压的压力下进行（低压CVD），此时化学反应在决定沉积薄膜性质上变得更为重要。反应器内部气体总压，各反应气体分压，以及反应产物的撤除都需要加以控制。能够参与沉积反应的反应气体实际数量与其在反应器中和围绕衬底的运动路径有关。优化从气源到衬底表面的气体流动十分关键。

在减压（低压）下进行CVD反应可以得到均匀的薄膜，且生产量大，因此在集成电路工艺中有广泛的应用。有关文献说明了用有机硅烷进行CVD反应情况，给出了改变温度、压力和晶片分布间隔时得出的膜厚在各晶片不同位置上的分布结果，见图11.2-15。控制压力时气体的供给量也影响薄膜成长速率，因此CVD最佳化工作状态要同时考虑这两种因素。

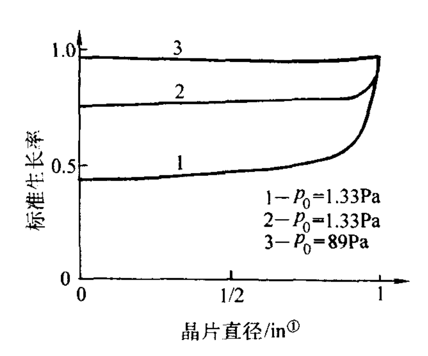
（2）薄膜沉积均匀性

反应气体的贫化将会导致薄膜沉积的厚度不均匀性。可以采用以下措施加以克服。

1）移动/旋转衬底。



(a) 晶片排布方式与膜厚的关系



(b) 晶片上膜厚分布与压力的关系

图 11.2-15　压力对CVD膜厚分布的影响

① 1 in = 25.4 mm

2）通过搅动反应气体，或周期性地改变气体流动方向的办法来改善前驱体的混合均匀性。

3）将衬底倾斜放置（通常是45°）以增加边界层沿气体流动方向的投影面积，或形成跨越衬底的温度梯度。

（3）薄膜与衬底的附着性

薄膜（涂层）与衬底的附着性可以通过以下措施得到改善：

1）避免衬底表面污染（如由于氧化产生的氧化物层）。

2）避免衬底被未反应的前驱体或反应产物腐蚀，而在薄膜－衬底界面形成稳定的但结合很弱的化合物过渡层。

3）避免发生气相形核反应，形成结合很差的粉末堆积。

4）避免气相前驱体的贫化，导致气相成分的变化和薄膜厚度不均匀及宏观应力的产生。

影响薄膜（涂层）与衬底附着性的因素很多，除上述因素外，薄膜内应力也是一个非常重要的因素。一般说来，薄膜内应力可分为本征应力（生长应力）和热应力两大部分。本征应力（生长应力）与薄膜沉积过程中形成的微观缺陷有关，而热应力则是由于衬底与薄膜材料的热膨胀系数的差异造成的。通过对沉积参数的优化和衬底材料的恰当选择可以显著减小甚至基本上消除薄膜的应力，增强薄膜与衬底的附着力。

（4）薄膜成分均匀性

与反应气体流向平行方向跨越沉积薄膜的成分不均匀性可以通过脉冲供气的方法得到改善。

3.2　化学气相沉积中的工艺－组织－性能关系

沉积工艺及工艺参数影响薄膜（涂层）的形核和生长，从而影响薄膜（涂层）的显微组织和性能。形核和生长动力学受沉积温度和过饱和度（活性反应物种的浓度）的影响。而过饱和度则受反应器中气体总压和活性反应物种的分压影响。随着温度的升高，衬底表面吸附物种的表面迁移率也随之增加。CVD过程中工艺参数－CVD现象－和薄膜（涂层）性能之间的关系如图11.2-16所示。

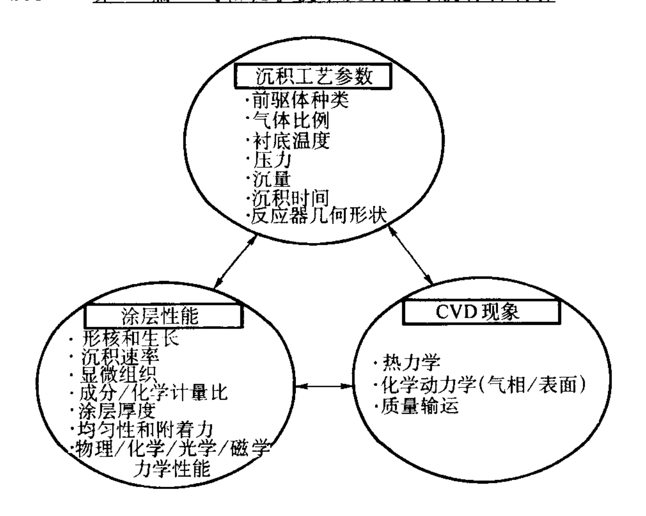


图 11.2-16　CVD 过程工艺参数 – CVD 现象 – 薄膜（涂层）性能关系示意图

在 CVD 过程中，导致沉积的化学反应可能在气相中，也可能在加热的衬底表面附近发生。在气相中发生的反应将导致固相从气相中均匀形核。这种类型的均匀形核反应可能在较高温度或较高过饱和度时发生，将会导致稳定的固相反应产物微细粒子的形成。这样的反应对于超微粉末的制备很有利，但不利于致密薄膜（涂层）的沉积，当均匀形核反应和非均匀形核反应同时发生时将会影响薄膜（涂层）的组织。在气相中形成的粉末粒子会沉积到衬底表面，干扰在衬底表面进行的薄膜形核和生长过程，导致具有不均匀组织和附着力很差的松散薄膜（涂层）的形成。

在衬底表面附近发生的非均匀反应将会在衬底表面产生迁移性原子（mobile atoms）或单体（monomers），它们向表面择优位置（即低自由能位置，如弯折（kinks）和台阶（ledges）扩散形成晶坯（embryos），再发展成稳定的晶核。在最低自由能位置继续添加吸附的单体时就会导致晶核的生长，形成小晶体。这些小晶体的合并形成晶态薄膜。由于二维生长机制的不同，非均匀反应可能导致各种不同组织薄膜的生长。

（1）外延生长

外延生长薄膜与衬底有相同的晶体取向，且表现为几乎完整的晶体结构（几乎没有缺陷的单晶薄膜）。外延生长通常在较低过饱和度和较高温度下进行，以利于原子表面扩散的迅速进行，减少生长缺陷。外延生长大都具有特定的择优取向，使其具有最低的界面自由能。为了获得高质量的外延膜，需注意衬底表面不能有任何污染和表面缺陷。因此，通常在低压，或高真空下进行外延生长，以利于表面杂质原子的脱附，防止衬底表面污染，同时也有利于降低外延生长的温度。例如，在常压下生长硅外延膜时要求衬底温度大于 1 000℃，而在低压下（1.3 kPa）则可以在低得多的温度下（750℃）进行外延。外延生长组织主要应用于半导体或超导体行业。

（2）多晶生长

多晶生长时形核发生在衬底表面的不同位置，导致岛状生长，生长中小岛相遇时发生合并和连接，从而形成多晶结构薄膜。薄膜的形核受衬底表面性质和吸附物种的强烈影响。对多晶生长过程的控制，特别是对晶粒性质和大小的控制将在很大程度上决定 CVD 薄膜的最终性能。

多晶生长可能导致下列组织的产生。

1）由具有明显择优取向的柱状晶粒组成的柱状晶组织　形成柱状晶组织的机理是所谓的“竞争性生长”。CVD 薄膜沉积时，最初形成一层无择优取向的细小等轴晶组织，然而在随后的生长过程中，那些处于有利取向位置的晶粒将以比其他晶粒更快的生长速率生长，那些处于不利取向的晶粒将被处于有利取向快速生长的晶粒所阻隔而停止生长，最终导致具有明显择优取向的柱状晶组织的形成。形成柱状晶组织的条件是高气相饱和度和低衬底温度，表面扩散受限。这样的组织对薄膜的力学性能显然是不利的。但是对某些高温结构应用却非常有利。例如对热障涂层（thermal barrier coatings）来说，柱状晶组织比致密等轴晶组织在承受热循环引起的应力 – 应变方面更为有利。此外，柱状晶组织对于某些需要择优取向（织构）的应用（如磁性薄膜，铁电薄膜等）来说，也是有利的。

2）由细小随机取向晶粒组成的等轴晶组织　具有细小等轴晶组织的薄膜强度和韧性都比较高。形成等轴晶组织要求更高的气相过饱和度和较低的衬底温度。高气相饱和度能够提供更充足的反应气体供应，促进二次形核的发生，低衬底温度限制了表面扩散，减缓了吸附单体向结晶点阵择优位置迁移的速率。

（3）晶须

晶须是选择性生长的结果。首先是在衬底表面的择优位置（如晶体缺陷位置）形核，晶体缺陷沿着与错配的晶核相交的方向发展就形成了晶须。例如，当螺位错与衬底表面相交，且螺位错的柏氏矢量垂直于衬底表面时就可能形成晶须。晶须的生长依赖于原子在晶须上的吸附，再向晶须尖端扩散进行的。晶须的生长速率与晶须的几何形状，反应气体浓度，以及吸附原子在晶须表面的滞留时间有关。

（4）非晶薄膜

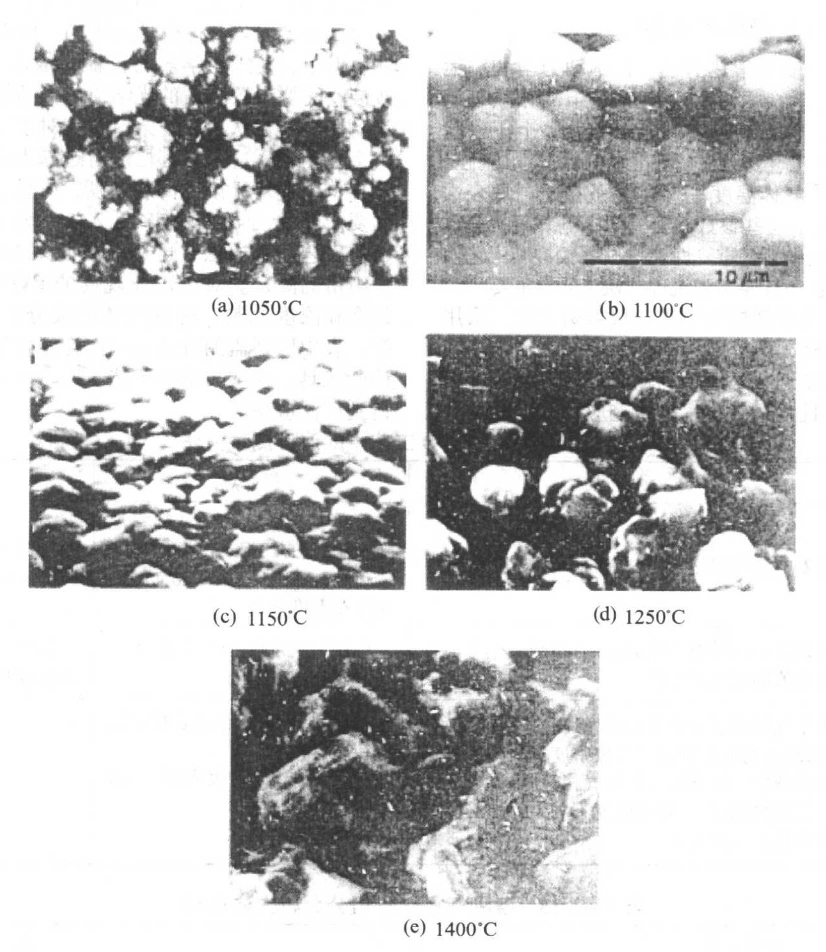
当衬底温度较低，致使吸附物种的表面迁移能力相当低，不能向表面低自由能位置迁移而发生形核时，可能形成非晶组织。采用 CVD 方法制备的重要非晶材料之一是含氢的非晶硅（a-Si:H）薄膜。广泛用于晶体管，存储器开关及太阳能转换器件等场合。

其他一些不常见的薄膜组织包括片状组织（platelets）和枝晶组织（dendrites）。化学气相沉积的优点之一就是可以通过工艺参数控制和改变薄膜（涂层）显微组织的能力。一些常见的 CVD 显微组织在 PVD 工艺中也可见到。PVD 和 CVD 都是气相沉积，因此在 PVD 中众所周知的薄膜（涂层）组织分类和演化规律也可用于某些 CVD 薄膜（涂层）组织。

图 11.2-17 所示为 TiB_2 薄膜显微组织随沉积温度的变化规律。TiB_2 薄膜的表面形貌对衬底温度变化非常敏感。当衬底温度从 1 050℃升高到 1 150℃时，从随机取向的细晶粒多晶组织转变为更为致密的柱状晶组织（图 11.2-17a 和 b），在更高的温度下（1 250℃）则为粗大的具有刻面特征的晶粒所组成。当温度升高到 1 400℃时，晶粒更粗大，刻面特征更明显，晶粒表面可见生长台阶。生长速率也随沉积温度的升高而增加，当沉积温度从 1 050℃升高到 1 450℃时，生长速率从 0.19 μm/min 增加至 2.55 μm/min。

图 11.2-18 所示为沉积压力对 TiB_2 薄膜表面形貌影响。当沉积压力从 6 kPa 增加到 15 kPa 时，晶粒形状更加清晰，表面变得更加平整。这是因为随着压力的升高，反应气体的浓度升高（过饱和度增加），从而引起形核率增加的结果。当压力进一步增加到 23 kPa 时，晶粒更加细小，但是这些晶粒彼此重叠，形成晶团（见图 11.2-18c）。沉积速率随压力的升高而增加，当压力从 6 kPa 增加到 23 kPa 时，沉积速率从 0.10 μm/min 增加到 0.84 μm/min。当 $TiCl_4:BCl_3$ 比从 1:3 增加到 3:1 时，沉积的 TiB_2 晶粒尺寸减小，沉积速率也从 0.55 μm/min 降至 0.12 μm/min。这可能是因为 $TiCl_4$ 浓度的增加引起形核速率的升高的缘故。虽然在高 $TiCl_4$ 浓度时形核速率高，但生长速率低。生长速率低的确切原因尚不清楚，估计可能是由于 $TiCl_4$ 的刻蚀作用，$TiCl_4$ 浓度越高，刻蚀作用应当越明显。



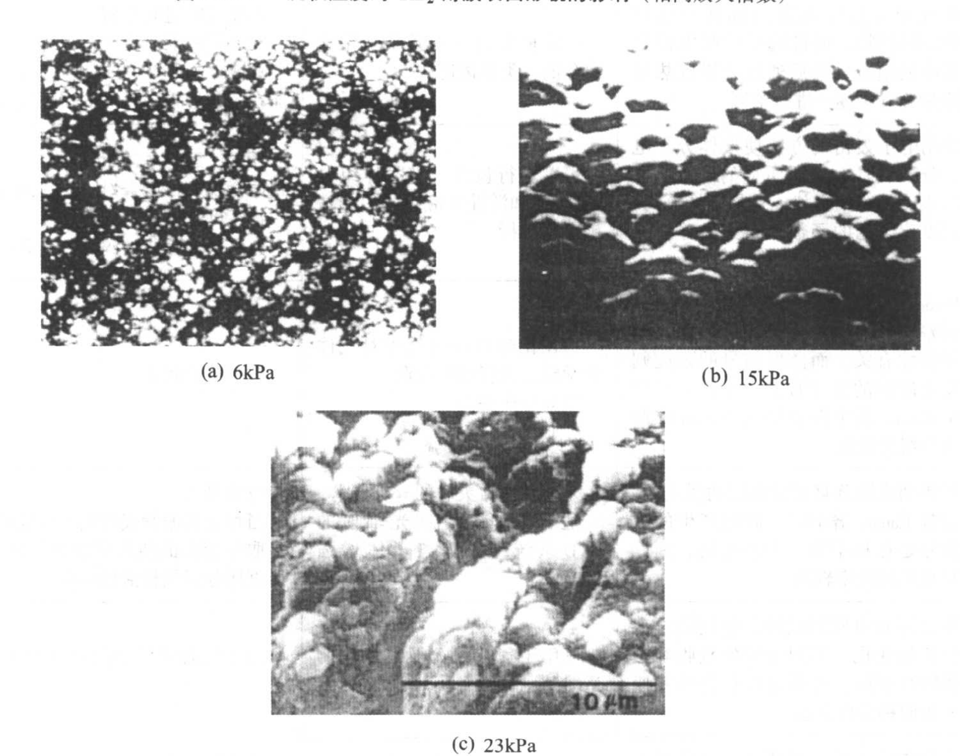


(a) 1050°C　(b) 1100°C

(c) 1150°C　(d) 1250°C

(e) 1400°C

图 11.2-17　沉积温度对 TiB_2 薄膜表面形貌的影响（相同放大倍数）



(a) 6kPa　(b) 15kPa

(c) 23kPa

图 11.2-18　沉积压力对 TiB_2 薄膜表面形貌的影响（相同放大倍数）

3.3 化学气相沉积过程测试和监控

化学气相沉积是一种受化学热力学、化学动力学和输运工程影响的复杂的化学系统。尽管采用理论模拟的方法有助于理解和描述沉积过程，但是理论模拟必须从实验上予以验证。因此，必须对 CVD 工艺参数进行准确的测试和监控。CVD 主要工艺参数有：①气体温度；②气相/或接近衬底表面的化学组分；③气体流动。这些参数的实验数据的积累也有助于优化 CVD 沉积工艺，改进工艺重复性。将过程模拟和工艺监控有机地结合起来对深化 CVD 要素和机理的认识非常重要。

监控设备一般可分为物理探头和光学仪器两大类。采用探头成本较低，易于实施，但仅限于局部区域的分析，且在插入探头时可能会干扰接近衬底区域的输运现象。光学仪器没有需要插入的探头，且空间分辨率高，响应快，可对迅速变化的环境（温度，气相活性组分等）进行监测。

此外，光学监测仪器还可用于针对选定组份的选择性监测。但是，使用光学监测仪器一般需要对 CVD 反应器进行改装（需要设置合适的光学窗口），同时仪器价格更为昂贵，设备和分析方法更为复杂。目前对于在半导体工业中应用的大多数化学反应系统都已进行过深入透彻的研究，这是因为半导体工业对于诸如薄膜纯度，质量。均匀性和可重复性等的要求都十分严格。表 11.2-12 ~ 表 11.2-14 列出了常用的 CVD 工艺监测方法，可用于实验室 CVD 装置气相温度和化学组份的测定。对于工业规模的 CVD 系统，主要用于气体纯度和浓度控制、排放气体的成分监测、沉积温度控制等等。表中所列监测方法也可作为闭合反馈循环控制系统中的诊断工具。这些技术在工艺研发，以及在燃烧科学与工程中得到广泛应用。

表 11.2-12 常用 CVD 工艺中的温度测试方法

监测方法	工作原理	优点	缺点
热电偶	利用温差电势测定热电偶热端的环境温度	简单，准确，可测量从室温至 1 200℃的气相或衬底温度 可监测变化幅度约 20℃的低频气相温度变化	在低压下准确测量气相温度有一定的困难
Raman 谱	通过测试 Raman 散射（或 Rayleigh 散射）信号与参考信号的比值确定气相温度	可用于测量热力学温度 空间分辨率高	需要采用昂贵而复杂的高功率激光器（瓦级）和测试仪器
全息干涉谱	测定由于气体密度变化引起的光程差 1）如果沿激光束入射方向气体密度是均匀的，那么全息干涉图中干涉条纹直接与气相等温线相关 2）如果沿激光束入射方向密度不均匀，那么需要采用反演算法求解温度场	可提供气相温场的适时定量分布图像； 可使用低成本激光器（mW 级） 适用于各种气体	

表 11.2-13 各种气相化学组分分析方法比较

监测方法	工作原理	优点	缺点
气相色谱	将气相样品注入适当选择的色柱（固体吸附剂），通过选择性吸附而分离其中的组分，最后通过光谱或热导率测量等方法逐一进行鉴别	可定量分析气相样品中化学组分的种类和浓度	不能进行适时分析 在分析之前需要进行采样 只能分析稳定的气相物质，不能分析那些只能在沉积过程中存在的活性反应组分
气相质谱	采用电子轰击的方法使气体分子电离，分裂成具有不同质量的碎片，通过四级飞行时间谱仪或外加磁场分离，最后以荷质比的函数分布给出分析结果	可以进行包含所有气体组分（稳定的和活性反应组分）的精确定量分析	质谱仪需要在高真空条件下工作（$<10^{-5}$Torr） 取样探头可能会对 CVD 系统造成干扰 得不到气体分子结构信息 某些活性分子的碎片的信息可能难以得到
Raman 谱	Ramn 散射过程中入射和散射光子能量的差异与样品中分子的振动模式和频率特性有关。而散射信号的强度则与发生散射的分子数量成正比。通常采用 Raman 谱中振动模式 Raman 峰测量化学组分浓度	可在化学反应气氛中对气体化学组分进行适时监测 空间分辨率高	散射截面较小
CARS 相干反斯托克斯 Raman 谱	使用两束重叠且相位匹配的激光束。与通常 Raman 谱不同，此时产生的散射信号是在相干光束中发生的，因此信号采集的效率较高	是一种非常灵敏的分析技术 适合于研究存在光辐射的 CVD 系统（如等离子体增强 CVD）	技术复杂 当存在共振背底时其灵敏度可能受到限制 取样探头的使用可能会干扰 CVD 系统，且不能直接分析气相活性组分
红外光谱	用红外光束照射试样，监测透过率随波长的变化。不同物质的吸收峰位置和特征不同。可采用取样分析和原位分析两种分析方法	可用于气相组分及其浓度的适时监测	对于气态活性中间产物的原位分析分辨率较差
紫外/可见吸收光谱	采用紫外光源（紫外灯或可调谐激光器）照射试样，记录透过率随波长的变化	是一种适合简单、实用的常规监测的方法	灵敏度中等 有些分子在紫外波段没有吸收峰 空间分辨率不高

续表 11.2-13

监测方法	工作原理	优点	缺点
激光诱发的荧光光谱	采用可调谐激光器作为激发光源，记录试样分子产生的荧光辐射	是一种识别组分的灵敏而且准确的方法 空间分辨率高 适合于中间活性反应组分的识别	
发射光谱	记录激发态分子（或基团）在向基态跃迁时发出的光辐射	方法简单，成本低廉	只能提供处于激发态化学组分的信息，从激发态获得的态密度与基态的态密度分布可能不一致 更适合于等离子体 CVD，不太适合于通常的热 CVD 工艺 不可能探测化学组分处于基态的分子

表 11.2-14　各种流体力学分析方法比较

监测方法	工作原理	优点	缺点
示踪法	向气流中引入失踪剂（如 TiO_2 白烟、煤油或荧光剂），利用光的散射或产生的荧光进行观察	可提供流场的三位可视图像 是一种半定量的方法	可能造成系统的污染 在存在较高温度梯度时失踪剂可能不会沿着流线分布
全息干涉谱	测定由于气体密度变化引起的光程差。从密度场可以间接地得知流场信息	不使用失踪剂，因此不会对系统造成污染 能够探测到气体在加热时产生的微小折射率变化	技术复杂 是一种直视（line-of-sight）技术 三维流动图像解释困难
激光测速计	测量从一束连续激光分裂的两束等强度激光交汇处的气体速度。在交汇点，两束激光发生干涉产生明暗相间的面。引入气流的粒子在交汇点处产生的光散射强度将会发生周期振荡，其频率与粒子运动速度称正比	是一种测量气体局部流动速率的定量方法 测量结果非常精确，在验证流体力学计算方面十分有效	

（1）温度

通常采用热电偶或光学高温计测量衬底温度。在测量接近衬底（边界层）的气体温度时，则采用热电偶或 Raman 谱及干涉全息谱等方法。表 11.2-12 列举了这些方法的测量原理及其优缺点。

温度（衬底温度和边界层气相温度）对于 CVD 来说是一个非常重要的工艺参数。在采用热电偶测量衬底温度时，往往把热电偶的探头置于放置衬底的沉积台下面，因此测量的温度与衬底表面温度有差异。在采用光学高温计测量衬底温度时，很少有人注意到在沉积初期和薄膜完全覆盖衬底表面后的表面热辐射系数（thermal emissivity）可能不同。所有这些都可能会对测量的温度值产生影响。对于某一特定的设备和特定工艺，所带来的误差可以归入系统误差之中，不会对 CVD 工艺造成严重影响。但在比较不同文献数据或不同系统的结果时，则应考虑到上述情况。

（2）气相化学成分

CVD 过程动力学涉及在气相和衬底表面的化学反应，以及化学吸附和脱附。诊断工具提供了识别化学组份，确定其浓度的手段。从而可以提供气相反应和表面反应的信息，工艺参数对加热衬底表面及其附近活性化学组份的影响，以及反应气体的贫化和沉积效率等信息。对于气相化学组份的分析还可用于确认化学反应路径的关键信息，包括那些顺序发生的反应和竞争性反应。XPS 和俄歇之类的表面分析仪器可以提供物相的化学性质的信息，因此可以用来研究在衬底表面各种活性化学组份的交互作用。电子能量损失谱（EELS）则可提供吸附分子（或基团）结构信息。但是，所有这些表面分析都是在高真空环境下进行的，因此其结果可能与在低压（或常压）下进行的实际 CVD 反应不同。而且这些表面分析仪器都非常昂贵，因此在工业过程监控的使用受到限制。然而各种适时光学谱仪分析技术在薄膜生长过程的监控中的应用却日益普遍。对于气相化学组分的监测，可采用气相色谱，质谱，Raman 谱，相干反斯托克斯 Raman 谱（coherent anti - Stokes Raman spectroscopy)，红外光谱，紫外/可见吸收光谱，激光诱发的荧光光谱（laser - induced fluorescence spectroscopy)，及发射光谱等分析技术。参见表 11.2-13。

（3）气体流动

在 CVD 反应器中的气体流动和温度分布的分析及输运工程模拟对于 CVD 工艺的优化和 CVD 反应器的设计，特别是对 CVD 工业反应器的放大十分关键。

研究 CVD 反应器中气体的流动可以采用示踪法，干涉全息谱，及激光测速等技术。这些技术的原理，优点和缺点，以及主要参考文献列于表 11.2-14。

4　化学气相沉积（CVD）类型

常规的 CVD 工艺采用热能激活化学反应，因此也叫做热激活 CVD（Thermal Activated CVD，TACVD)。然而，CVD 反应也可用其他不同形式的能源激发，例如等离子体或光，这样就导致其他类型 CVD 工艺的出现（等离子体增强 CVD（Plasma Enhanced CVD，PECVD）和光辅助 CVD（Photo - Assisted CVD，PACVD)。原子层外延［Atomic Layer Epitaxy（ALE)］是 CVD 一种特殊模式，可通过依次饱和表面反应的方法来实现单原子层的逐层生长。ALE 对于外延膜的控制生



长和可裁剪的分子结构沉积来说是一种非常有用的技术。金属有机化合物化学气相沉积（Metalorganic CVD，MOCVD）使用金属有机化合物，而不是无机物质作为前驱体。其他类型的 CVD，如脉冲注射 MOCVD（pulsed injection MOCVD）和气溶胶辅助 CVD（aerosol assisted CVD）独特之处在于前驱体的产生和输送与传统 CVD 工艺不同。火焰辅助 CVD（flame assisted vapour deposition（FAVD））用燃烧火焰激发化学反应，或加热衬底。电化学气相沉积（Electrochemical Vapour Deposition，EVD）是另一类型的 CVD，可在多孔的衬底上沉积致密的薄膜。化学气相渗透（Chemical Vapour Infiltration，CVI）也是 CVD 的一种形式，用来制备陶瓷纤维增强的陶瓷基复合材料的致密基体。此外在工业中广泛采用的固渗工艺，如固体渗碳和固体渗硼等，在本质上也是一种 CVD 工艺。

4.1 热激活 CVD（TACVD）

通常的 CVD 反应依靠热（高温）所引起，因此也称为热激活 CVD。热激活 CVD 一般采用无机前驱体，在冷壁反应器或热壁反应器中进行。所需要的热能可以用 RF 加热，红外辐射加热，或电阻加热等方式提供。加热或冷却的速率通常都在正常速率范围。如果衬底以很高的速率加热或冷却，那么化学反应将有可能通过开关或控制气流的方式来激发或中断，这种形式的 CVD 工艺称为快速加热 CVD（Rapid Thermal CVD process，RTCVD）。

热激活 CVD 也可按沉积压力范围再细分为：①常压 CVD（Atmospheric Pressure CVD，APCVD），工作压力：101 325 Pa；②低压 CVDlow pressure CVD（LPCVD），（0.01 ~ 1.33 kPa）；和高真空 CVD（Ultrahigh Vacuum CVD，UHVCVD），（$< 10^{-4}$ kPa）。APCVD，LPCVD 和 UHVCVD 所涉及的化学反应基本是相同的，所不同的是在低压下速率限制环节可能不同。在 LPCVD 的情况下，气相反应物质的质量输运速率比表面反应速率高。而在 APCVD 的情况下，反应气体和反应副产品通过边界层的质量输运比表面反应速率慢，因此受质量输运/扩散限制。UHVCVD（$< 10^{-4}$ kPa）最初由 Meyerson 提出，目的是为了生长高质量的半导体外延膜（如 Si 和 GeSi）。

热激活 CVD 的应用范围很广，即可用于较低温度下的薄膜沉积，也可用于较高温度下涂层工艺。几乎可以制备任何金属和非金属元素（包括碳和硅），及其化合物（如碳化物、氧化物、氮化物、硼化物、硅化物、金属间化合物等等）。

4.2 等离子体增强 CVD（PECVD）

在热 CVD 工艺中，CVD 化学反应是靠热能激活的，因此沉积温度一般较高，对于许多应用来说是不适宜的。等离子体增强 CVD（PECVD，Plasma Enhanced CVD）或等离子体辅助 CVD（PACVD，Plasma Asisted CVD）则是依靠等离子体的能量激活 CVD 反应，利用在等离子体中产生的化学性质活泼的离子和原子团，因此可以显著地降低衬底的温度，并使许多在热 CVD 条件下进行十分缓慢或不能进行的反应能够得以进行。PECVD 的工业应用始于 20 世纪 60 年代，起初用于半导体工艺，主要用于氮化硅的沉积。此后 PECVD 发展十分迅速，现在已经广泛用于许多 CVD 领域。PECVD 实际上是化学过程和物理过程的结合，从某种意义上讲是勾通 CVD 和 PVD 的桥梁。某些在化学环境下操作的 PVD 工艺，如反应溅射和多弧离子镀虽然也是一种 PECVD 工艺，但基于传统的分类法，在本书中归类于 PVD，因此不在本章中讨论。

（1）等离子体

等离子体是气体物质存在的一种状态，在这种状态下，气体由离子、电子和中性原子组成，在宏观上呈电中性。等离子体可以由气体放电（辉光放电和弧光放电）或高温（火焰、电弧、核反应等）产生。在气体放电的情况下，当对一个低压容器中的气体施加电场时，存在于气体中的少数电子将被电场加速，由于压力低，气体平均自由程大，电子容易被加速到很高的速度。高速运动的电子可能与中性原子、分子发生碰撞，失去能量。如碰撞是弹性的，则中性原子和分子的动能增加，气体温度上升，如为非弹性碰撞，则原子、分子发生激发、离解及电离化，结果产生许多不同的离子和原子团。这些粒子均是化学活性的，可以生成新粒子并能参与化学反应。新生成的电子又会被电场加速，与其他原子、分子碰撞，重复上述过程而使气体急速电离，形成等离子体状态。

PECVD 中的等离子体大都属于低压辉光放电，也有少数 PECVD 反应在弧光放电区域（如 CVD 金刚石膜沉积）进行。

（2）等离子体类型和性质

1）等离子体类型　在 PECVD 中经常遇到的等离子体可分为两大类：辉光放电等离子体（非恒温等离子体）和弧光放电等离子体（恒温等离子体）。辉光放电等离子体电子温度很高，但原子温度较低，是典型的非平衡等离子体。而电弧放电等离子体的电子温度和原子温度接近，是一种热等离子体。在常压（大气压）下的电弧等离子体是接近平衡的等离子体，但低压下的电弧等离子体与真正的平衡条件有一定的差距。依据激发气体放电的方式，辉光放电等离子体又可细分为：直流辉光放电、射频（RF）辉光放电、微波辉光放电、ECR（电子回旋共振，electron cyclotron resonace）辉光放电。而弧光放电也可分为：直流电弧放电、射频电弧放电和电弧等离子体喷射（arc plasma jet）。

在 CVD 中常用的等离子体类型及性质比较见表 11.2-15，自然界和人工形成的等离子体其电子温度和等离子体密度（plasma density）分布可见图 11.2-19。

表 11.2-15　等离子体特性

项　目	辉光放电	弧光放电
等离子体类型	非恒温等离子体（非平衡等离子体）	恒温等离子体（平衡等离子体）
频率	13.56 MHz（RF） 2.45 GHz（微波）	DC ~ 1 MHz
功率	1 ~ 100 kW	1 ~ 20 MW
电子浓度	$10^9 \sim 10^{12}/cm^3$	$\approx 10^{14}/cm^3$
压力	200 Pa ~ 0.15 atm①	2 kPa ~ 1 atm
电子温度	10^4 K	10^4 K
原子温度	500 K	10^4 K

① 1 atm = 101 325 Pa。

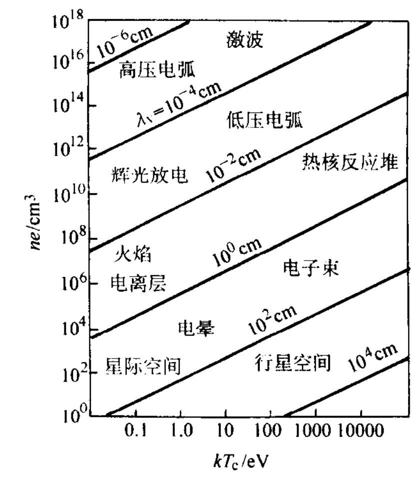


图 11.2-19　各种等离子体电子温度与等离子体密度的关系



2）射频（RF）放电等离子体　多数等离子体CVD装置都采用射频（RF）辉光放电的方法产生等离子体。射频放电的耦合方式有两种：电感耦合和电容耦合。当采用管式反应腔时，这两种耦合方式如图11.2-20所示，电极可以置于石英管的外面，在放电中，电极不发生腐蚀，也无杂质污染，但需要调整电极和衬底（基片）的位置。石英管式射频放电装置结构简单，价格较低，但不适用于大面积基片的均匀沉积和工业化高效率生产。因此，应用更普遍的是在反应室内内置的平行板式电容耦合方式，典型的反应器结构如图11.2-21，系一种冷壁式CVD装置，在450 kHz或113.56 MHz的频率下工作，可用于半导体器件工业化生产中氮化硅和二氧化硅薄膜的沉积。反应器内壁可用石英绝缘体或不锈钢（导体）制作，两者的放电方式不同，在后者的情况下，阳极接地，并和不锈钢腔体等电位，形成非对称电极结构，这样阴极的负电位将增加，形成自偏压（self biasing）。由于所形成的负偏压很大，从表面上看形成了类似于直流辉光放电的空间正离子电荷。不管在阳极，还是在阴极上均能形成薄膜。基片通常直接和等离子体接触，因此不能忽视等离子体对基片的刻蚀作用。

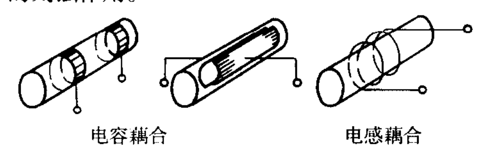


图 11.2-20　石英管式射频等离子体反应器

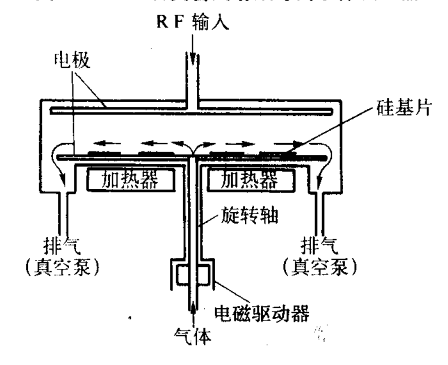


图 11.2-21　径向流动射频等离子体反应器

为了提高薄膜的性能，还可以对等离子体施加直流偏压或外部磁场。施加直流偏压的情况如图11.2-22，施加磁场的情况如图11.2-23。磁场如垂直于基片，可以使等离子体远离壁面。

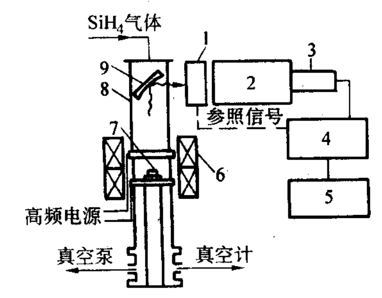


图 11.2-22　带外加磁场的射频等离子体 CVD 装置

1—遮光器＋石英玻璃；2—光谱仪；3—光电倍增管；4—锁相放大器；5—记录仪；6—磁场线圈；7—基片；8—石英管；9—反射镜

3）微波等离子体　微波放电产生等离子体的方法应用也很广泛。微波放电无电极，放电气压范围宽，能量转换率高，能产生高密度等离子体。微波等离子体中不仅含有比射频等离子体更高密度的电子和离子，还含有各种活性粒子（基

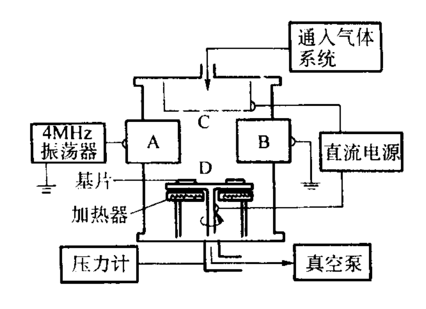


图 11.2-23　直流偏压式射频等离子体 CVD 装置

A、B—高频振荡电源电极；
C、D—直流偏压电源电极；D与基片台相联

团），可以实现沉积、聚合和刻蚀等各种功能。典型的微波等离子体CVD装置如图11.2-24所示。激励气体放电的电源工作频率从射频提高到微波波段时，传输方式发生了根本性的变化。射频传输基本上通过电路来实现，不论是电感耦合还是电容耦合，放电空间建立的电场都是纵向电场。而微波在波导内以横电波或横磁波的方式传播。如图11.2-24，从微波源产生的频率为2.45 GHz的微波，通过波导系统（包括环行器、水负载、定向耦合器、调配器等），将微波能量耦合到发射天线，再经过模式转换器，最后在石英钟罩（反应腔体）内，激发流经钟罩的低压气体，形成均匀的等离子体球。图示的反应器广泛用于金刚石和类金刚石（DLC）膜的制备，及其他用途。微波等离子体比射频放电等离子体能得到更高的气体离化率，放电非常稳定，等离子体可以不和器壁接触，有利于制备高质量薄膜。但微波等离子体放电空间受到限制，不易做到大面积均匀放电。特别是早期的石英管式微波CVD装置，作为放电腔体的石英管直径受到波导尺寸的限制。近年来大面积微波等离子体CVD装置获得较大进展，目前市场上已有75 kW级的微波等离子体CVD装置（美国AsteX公司）出售，可以在8 in(200 mm）直径的衬底面积上均匀沉积。

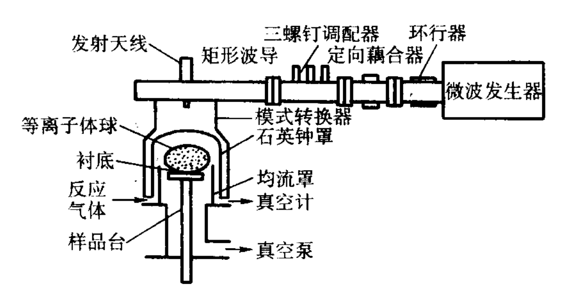


图 11.2-24　微波等离子体 CVD 装置示意图

在微波等离子体CVD工艺中，衬底和等离子体接触，受到等离子体的加热而保持预定的温度。如果气体压力较低，或微波耦合功率较小，衬底达不到预定温度时需用另外的热源对衬底进行加热。

微波等离子体能在从10^{-3} Pa至高达大气压的宽广范围内产生，其中低压、低温微波等离子体广泛用于各种CVD薄膜沉积，以及碳化、氮化、氧化、聚合及刻蚀等。

4）ECR电子回旋共振　（electron cyclotron resonance，ECR）是微波技术的一个特例。这种技术首先是在核聚变研究中发展起来的。最初被用来在磁镜实验装置中产生和加热等离子体，后来又被发展成为托卡马克、串级磁镜等聚变装置实验中进行等离子体加热的主要手段之一，即电子回旋共振加热。后来这一技术又日益广泛地被用于等离子体CVD工艺。典型的ECR微波等离子体CVD装置如图11.2-25所示。

所谓ECR（电子回旋共振）放电是指：当输入的微波频率ω等于电子回旋频率ω_e时，微波能量可以共振耦合给电子，获得能量的电子使中性气体电离产生放电。电子的回旋

频率为

$$\omega_e = eB/m \quad (11.2\text{-}33)$$

在一般情况下，所用的微波频率为 2.45 GHz，因此满足 ECR 条件所要求的外加磁场强度为

$$B = \omega_e\, m/e = 875\ G_S = 875 \times 10^{-4}\ T \quad (11.2\text{-}34)$$

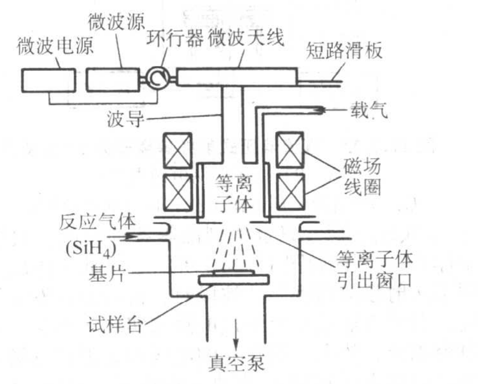


图 11.2-25　ECR 微波等离子体 CVD 沉积装置

这种 ECR 放电等离子体的特点是：①无极放电；②能量转换效率高，微波功率 95% 以上可以转换为等离子体的能量；③能在低气压（$1.33\times10^{-3}\sim0.133$ Pa）下产生高密度等离子体（$10^{11}\sim10^{13}\ cm^{-3}$）；④离化率高，一般在 10% 以上，有的装置甚至可达 50%；⑤电子能量的分散性小，高能尾翼比 Maxwell 分布短得多，而且可以通过调节磁场位形来控制离子的平均能量和分布。所有这些特点，都是直流辉光放电和射频等离子体无法比拟的。

ECR 等离子体 CVD 有两大基本优点。一是大大减轻了由于高强度离子轰击造成衬底损伤的可能性。在如图 11.2-23 所示的 RF（射频）放电等离子体反应器中，离子能量可能达到 100 eV，很容易对那些具有亚微米尺寸线路特征的器件及如砷化镓、磷化铟、碲镉汞和镓铝砷等Ⅲ-Ⅴ族和Ⅱ-Ⅵ族化合物半导体衬底造成损伤。ECR 的另一大优点是可以在比直流辉光放电和 RF 等离子体更低的温度下工作，从而更进一步减小了对热敏感衬底在 CVD 沉积过程中破坏变质的可能性。同时还可以减小形成异常沉积小丘的可能性，这种小丘是由于导体金属（如铝）的再结晶而引起的。在铝层上面沉积介电质层时，如果温度超过 400℃，往往会形成异常沉积小丘。在采用 ECR 等离子体 CVD 的情况下，很容易达到 400℃以下，在沉积 SiO_2 时，温度可以低达 300℃。使用 ECR 等离子体 CVD 已可以在 140℃的温度下沉积多晶金刚石薄膜。

ECR 系统的主要缺点是需要比射频等离子体的工作压力（$13.3\sim133$ Pa）低得多的压力（$0.13\sim1.3\times10^{-3}$ Pa）和强磁场。这意味着 ECR 设备更加昂贵，而且由于施加磁场，增加了可变参数，工艺更难于控制。

除用于各种薄膜材料的低温、高速率沉积外，ECR 还广泛用于半导体器件的刻蚀工艺及离子注入等。

5）电弧等离子体　电弧等离子体是一种近似平衡的热等离子体，其中电子温度和原子温度近似相等。电弧等离子体一般采用直流或低频（一般小于 1 MHz，但也有采用射频和微波的），在较高压力（266.644～101 325 Pa）下操作，因此气体分子平均自由程较短，彼此碰撞的频率较大，等离子体中粒子加热速率很高。由于电弧温度非常高，因此除在金刚石膜的化学气相沉积中广泛使用外，在通常的 CVD 工艺中几乎没有得到应用。

在 CVD 金刚石膜沉积中广泛使用的直流电弧等离子体炬结构如图 11.2-26 所示，在阳极和阴极之间施加的直流电压使流经环状阳极（用无氧铜制造）和杆状阴极（铈钨合金）的 $Ar\text{-}H_2$ 气体电离，发生电弧放电，使其迅速加热膨胀，从阳极喷口高速喷出，形成高温等离子体射流。阳极、阴极和放置基片的试样台都必须通水加以冷却。图 11.2-26 中 CH_4 从等离子体炬的下部进入，是因为 CH_4 在高温等离子体中的裂解产物（CH_3^+ 或其他含碳基团）在接触等离子体炬通道壁时可能沉积炭黑，影响等离子体炬的稳定运行。电弧等离子体是热等离子体，工作气压很宽，可从数百 Pa 到101 325 Pa，在较高气压时可达到平衡等离子体状态，气体离化率很高，等离子体炬温度可达数千至 30 000 K。采用 DC Plasma Jet CVD 方法沉积金刚石膜可以得到高达 930 μm/h 的沉积速率，为一般微波等离子体 CVD 方法的上百倍。然而，DC Plasma Jet CVD 大面积沉积是非常困难的问题。最近，采用磁场控制和动力学控制技术方法，已使这个问题得到解决。目前已出现数百千瓦至兆瓦级 DC Plasma Jet CVD 装置，能在 6～8 英寸（ϕ150～200 mm）衬底上得到 40～50 μm/h 的沉积速率，可用于工业化生产（见图 11.2-27）。

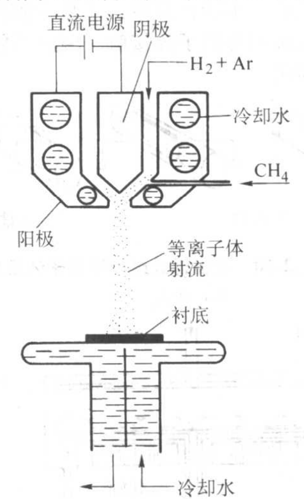


图 11.2-26　DC Plasma Jet CVD 示意图

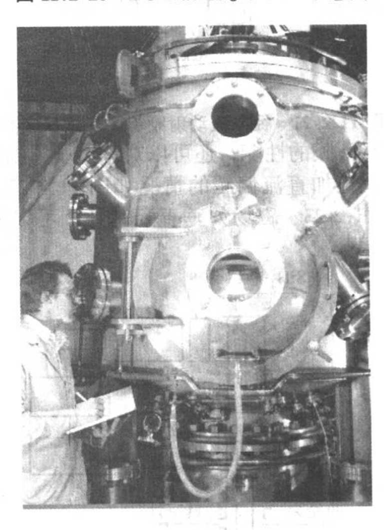


图 11.2-27　Norton 公司高功率 DC Plasma Jet 金刚石膜沉积装置

（3）PECVD 的特点

等离子体辅助 CVD 的优点首先是能够在低温下沉积，如表 11.2-16 所示的等离子体 CVD 沉积温度下，如果采用热 CVD，则根本不会发生任何反应。正如前面所讨论的那样，等离子体 CVD 之所以能够在较低温度下进行，是因为在等离子体 CVD 的情况下，不是靠气体的温度使气体激发、离解，而是等离子体中的电子的能量。大多数等离子体 CVD 都是使用非平衡等离子体，电子温度很高，而气体温度较



低，甚至可以接近室温。在辉光放电的范围，所形成的等离子体的电子温度在1~10 eV，足以打断气体原子间的化学键，实现气体的激发和离解，形成具有很高化学活性的离子和各种化学基团（原子团）。降低CVD反应的温度在技术应用上具有十分重要的意义，很多衬底材料，如铝或有机聚合物，如温度过高，前者就会熔化而后者可能分解或变质、脱气。有些金属和合金，在温度较高时则可能发生相变，结构变化所引起的体积变化造成的应力可能使膜层开裂或剥落。

表 11.2-16 热CVD和等离子体辅助CVD的典型沉积温度范围

沉积薄膜	沉积温度/℃	
	热激活 CVD	等离子体 CVD
硅外延膜	1 000~1 250	750
多晶硅	650	200~400
Si_3N_4	900	300
SiO_2	800~1 100	300
TiC	900~1 100	500
TiN	900~1 100	500
WC	1 000	325~525

在半导体工艺中所用的掺杂元素，如硼和磷，在温度超过800℃时就会发生显著的扩散，使器件的性能变坏。采用等离子体CVD可以很容易地在这些掺杂的衬底上沉积各种涂层。

等离子体CVD另一优点是可以大大减小由于薄膜和衬底热膨胀系数不匹配所造成的内应力。

此外，采用等离子体CVD通常还可以提高沉积速率，这是因为在多数PECVD的情况下（辉光放电）所用的压力较低，增强了反应气体和生成气体产物穿过边界层在平流层和衬底表面之间的质量输运，而且使膜厚均匀性也得到改善。低沉积温度有利于得到非晶态和微晶薄膜，而非晶态或微晶薄膜往往具有独特的优异性能。

等离子体CVD也有不足之处。其一是在等离子体中，电子的能量分布范围很宽（近似符合Maxwell分布和Druyvesteyn分布，除电子碰撞外，在离子碰撞作用和放电时产生的射线的作用下也可产生新粒子，因此等离子体CVD反应未必是选择性的，很可能同时存在几种化学反应，使反应产物控制变得困难，反应机理也往往难于解释。因此采用等离子体CVD难于得到纯净的物质。由于沉积温度较低，反应产生的副产物气体和其他气体的解吸进行不彻底，往往残留在沉积的薄膜中（特别是氢）。而在化合物（如碳化物、氮化物、氧化物、硅化物等）沉积的情况下，很难保证准确的化学计量比。一般情况下，这是不利的，将改变其物理、化学性质，降低抗腐蚀性和抗辐射能力。但在某些场合下，比如在非晶硅太阳能电池应用的场合下，需要有氢存在才能得到所需的光电性能。在DLC（类金刚石炭膜）中存在的大量的氢对DLC的力学、电学和光学性能有很大的影响，改变和控制DLC中的氢含量，可以在很大程度上控制DLC的结构和性能，这种“可剪裁性”是十分有利的。

等离子体CVD往往倾向于在薄膜中造成压应力[78]。对于在半导体工艺中应用的超薄膜来讲，应力还不致于造成太大的问题。对冶金涂层来讲，压应力有时反而是有利的，但涂层较厚时应力有可能造成涂层的开裂和剥落。

等离子体另一缺点是对某些脆弱衬底（如半导体工艺中用的Ⅲ－Ⅴ族和Ⅱ－Ⅵ族化合物半导体材料），容易造成离子轰击损伤（特别是当离子能量超过20 eV时）。此外，等离子体可能和沉积中的涂层表面有强烈的作用，这意味着薄膜沉积速率及薄膜的性质依赖于等离子体的均匀性。最后，等离子体CVD装置一般来讲较复杂，价格也较高。

总的说来，等离子体CVD的优越性是主要的，现在正获得越来越广泛的应用。

(4) 用PECVD工艺沉积的薄膜材料

可用等离子体CVD沉积的薄膜材料及其应用的典型例子如表11.2-17所示。

表 11.2-17 等离子体CVD沉积的薄膜材料及其应用

沉积材料	反应气体	沉积温度/℃	应　用	发展现状
a-Si	SiH_4-H_2	250	半导体光电器件	工业生产
外延硅	SiH_4	750	半导体器件	R&D
Si_3N_4	SiH_4-N_2-NH_3	300	钝化膜	工业生产
SiO_2	SiH_4-N_2O	300	钝化膜；光学纤维	工业生产
BSG	SiH_4-TEOS-B_2H_6-PH_3	355	钝化膜	半工业生产
W	WF_6	250~400	集成电路的导线	R&D
WSi_2	WF_6-SiH_4	230	集成电路的导线	半工业化生产
$TiSi_2$	$TiCl_4$-SiH_4	380~450	集成电路的导线	半工业化生产
TiC	$TiCl_4$-C_2H_2	500	切削工具涂层	R&D
TiN	$TiCl_4$-NH_3	500	切削工具涂层	R&D
金刚石膜	H_2-碳氢化合物	140~1 200	电子、热学、光学、工具等等	R&D
DLC（类金刚石膜）	H_2-碳氢化合物	300	摩擦磨损、光学	半工业化生产

注：R&D—研究与发展。

如前面所述，等离子体CVD的一个主要的优点是能够在比热CVD更低的温度下沉积。这对于半导体器件的生产尤为重要，特别是对于亚微米刻线的超大规模集成电路，膜厚在200 nm（2 000Å）左右，这意味着线间（层间）的互扩散可能是一个大问题，而在器件制作中不容许采用较高的温度。许多IC（集成电路）的设计中都采用了铝作为布线材料，这就要求制作工艺温度不能超过500℃。因此，半导体器件加工工艺是首先采用等离子体CVD的应用领域，至今仍然是等离子体CVD最大的用户。但近年来，等离子体CVD在摩擦磨损、腐蚀防护和切削工具涂层应用方面获得了很大进展。

4.3 金属有机化合物化学气相沉积（MOCVD）

(1) 原理

金属有机化合物CVD（MOCVD）是CVD的一个特殊领域，是使用金属有机化合物和氢化物（或其他反应气体）作为原料气体的一种热解CVD方法。除独特的金属有机化合物前驱气体外，就CVD反应热力学和动力学原理来讲，MOCVD和普通热CVD并没用什么不同。在低压下封闭式反应系统中用MOCVD沉积半导体材料的研究报导可追溯至



1960 年，但直到 1968 年才第一次在开放管式反应器中用 MOCVD 得到了晶态的 GaAs。现在，采用 MOCVD 可以沉积各种各样的材料，包括单晶外延膜，多晶膜和非晶态膜[93]。但最重要的应用是Ⅲ-Ⅴ族及Ⅱ-Ⅵ族半导体化合物材料（如 GaAs，InAs，InP，GaAlAs，ZnS，ZnSe，CdS，TeCd 等等）的气相外延。

Ⅲ-Ⅴ族化合物半导体是用Ⅲ-B 和Ⅴ-B 族元素的有机化合物（烷基化合物）和氢化物的热分解反应制备。常用的金属有机化合物和氢化物为 TMGa（三甲基镓）、TMAl（三甲基铝）、TMIn（三甲基铟）、TMAs（三甲基砷）、PH_3（磷烷）、AsH_3（砷烷）等。典型的 CVD 反应如

$$TMGa + AsH_3 \xrightarrow{600\sim800℃} GaAs + 3CH_4 \quad (11.2\text{-}35)$$

Ⅱ-Ⅵ族化合物半导体材料则用Ⅱ-B 和Ⅵ-B 族元素有机化合物和氢化物的热分解反应制备。常用的原料气体为 $(CH_3)_2Cd$（DMCd，二甲基镉）、$(CH_3)_2Te$（DMTe，二甲基碲）、$(CH_3)_2Zn$（DM Zn，二甲基锌）、H_2S、H_2Se 等。典型的 CVD 反应为

$$DMCd + DMTe \longrightarrow CdTe + 2C_2H_6 \quad (11.2\text{-}36)$$

多数金属有机化合物易自燃，和水接触易爆炸，部分金属有机化合物和氢化物有剧毒，在使用和处理这些化合物时必须切实遵守制造厂商的使用说明和安全规定。

（2）金属有机化合物

1）金属烷基化合物　MOCVD 所用的金属有机化合物大多数为烷基化合物（alkyls），是用脂肪族碳氢化合物或烷基卤化物与金属反应的方法制备的。金属烷基化合物包含下列形式的碳链：

```
    H              H   H
    |              |   |
H—C—          H—C—C—
    |              |   |
    H              H   H
```

甲基 (methyl)　　乙基 (ethyl)

```
    H   H   H
    |   |   |
H—C—C—C—
    |   |   |
    H   H   H
```

异丙基 (isopropyl)

烷基化合物大都为挥发性的非极性液体，甲基化合物在 200℃左右开始分解，乙基化合物在大约 110℃分解。

2）脂肪族化合物　脂肪族化合物（alicylics）在 MOCVD 中也很常用，可用包含环状碳链（如下图示的环戊烷那样）的脂肪族碳氢化合物合成：

```
        CH2
 CH2 /     \ CH2
   |         |
 CH2   —   CH2
```

3）芳基金属化合物　芳基金属化合物（aryl compounds）也可用作 MOCVD 的前驱体。这类化合物可用芳香族碳氢化合物（包含由 6 个碳原子组成的环，其中三个碳原子为双键，如下图所示的苯基）：

```
       |
  HC═C
  |      CH
  HC     ‖
    ═C   CH
      |
      H
```

常见烷基、脂肪族、和芳基金属化合物及其性质见表 11.2-18。更多的金属有机化合物可向金属有机化合物供应商询问（如：Cerac Inc.，Milwaukee WI，Gelest Inc.，Tullytown PA，Strem Chemicals，Newburyport MA，Shumaker Div.，Air Product and Chemicals，Calbad CA 等等）。

大多数金属有机化合物都是单分子的，但也有一些例外，如三甲基铝就是双分子的。金属有机化合物的蒸气压与其相对分子质量直接相关，相对分子质量越小的金属有机化合物挥发性越强。

表 11.2-18 所列的化合物化学活性很强。它们中的大多数都是挥发性的，可自燃，在某些情况下和水接触时可能发生爆炸。表中有些化合物有剧毒。在使用和处理金属有机化合物时应严格遵守制造厂商的使用规定，并采用严格的安全措施。

作为 CVD 前驱体的金属有机化合物在室温下应当是稳定的，使储存和运输不会成为问题。同时这些化合物的分解温度一般应低于 500℃。表中所列的金属有机化合物除砷和磷的烷基化合物外都能满足要求。由于砷和磷的烷基化合物分解温度较高，因此常倾向于使用它们的氢化物作为前驱体。但是，这两种氢化物的毒性极强，从环境和安全的角度考虑应当限制其使用。

表 11.2-18　金属烷基化合物、脂肪族及芳基化合物及其性质

化合物	简名	分子式	状态	熔点/℃	沸点/℃	蒸气压/mmHg①
三甲基铝	TMAl	$(CH_3)_3Al$	液体	15	126	8.4/20℃
三乙基铝	TEAl	$(C_2H_5)_3Al$	液体	-58	194	
三异丁基铝		$(C_4H_9)_3Al$	液体	4	130	
二异丁基氢铝		$(C_4H_9)_2AlH$	气体	-70	118	
三甲基砷	TMAs	$(CH_3)_3As$	液体	-87.3	53	238/20℃
二乙基砷	DEAs	$(C_2H_5)_2AsH_2$	液体		13.9	0.8/18℃
二乙基铍	DEBe	$(C_2H_5)_2Be$	液体	12	194	
二苯基铍		$(C_6H_5)_2Be$	液体			
二甲基镉	DMCd	$(CH_3)_2Cd$	液体	4	105	28/20℃
三甲基镓	TMGa	$(CH_3)_3Ga$	液体	-15	5	64/0℃
三乙基镓	TEGa	$(C_2H_5)_3Ga$	液体	-82	143	18/48℃
二甲基汞	DMHg	$(CH_3)_2Hg$	液体		94	



续表 11.2-18

化合物	简名	分子式	状态	熔点/℃	沸点/℃	蒸气压/mmHg[①]
二乙基汞	DEHg	$(C_2H_5)_2Hg$	液体		159	
三甲基铟	TMIn	$(CH_3)_3In$	固体	88	134	1.7/20℃
三乙基铟	DEIn	$(C_2H_5)_3In$	液体	-32	184	3/53℃
二乙基镁	TEMg	$(C_2H_5)_3Mg$				
环戊烷镁		$(C_5H_5)_2Mg$	固体	176		
三甲基磷	TMP	$(CH_3)_3P$		-85	37.8	
三乙基磷	TEP	$(C_2H_5)_3P$		-88	129	10.8/20℃
四甲基铅		$(CH_3)_4Pb$	液体	-27.5	110	
四乙基铅		$(C_2H_5)_4Pb$				
二乙基硫	DES	$(C_2H_5)_2S$				
三甲基锑	TMSb	$(CH_3)_3Sb$	液体	-62	80.6	
三乙基锑	TESb	$(C_2H_5)_3Sb$	液体	-98	160	
四甲基锡		$(CH_3)_4Sn$	液体	-54.9	76.8	
二乙基碲	DETe	(C_2H_5) Te				7/20℃
二甲基锌	DMZn	$(CH_3)_2Zn$	液体	-42	46	124/0℃
二乙基锌	DEZn	$(CH_2H_5)_2Zn$	液体	-28	118	6.4/20℃

① 1 mmHg = 133.322 Pa。

4）乙酰丙酮盐化合物（acetylacetonate compounds） 金属乙酰丙酮盐（metal acetylacetonates（M-ac.ac）），也叫戊二酮盐（pentanedionates），可用金属和乙酰丙酮（acetylacetone）反应的方法制取。金属乙酰丙酮盐具有如下化学结构

```
              CH3
             /
      O — C
     /       \
   M          CH2
     \       /
      O — C
             \
              CH3
```

乙酰丙酮盐在空气中稳定，易溶于有机溶剂。从这点看来乙酰丙酮盐要优于金属烷基化合物和金属醇盐，除铁的醇盐外，金属烷基化合物和金属醇盐在有机溶剂中都不易溶解。金属乙酰丙酮盐很容易在实验室中合成。它们广泛用于催化剂，在CVD中用于诸如铱、钪、和铼等金属，以及化合物（如镱-钡-铜-氧复合氧化物超导体）的制备。一些市售商品金属乙酰丙酮盐见表11.2-19。

表 11.2-19 CVD工艺常用乙酰丙酮盐

金属	分子式	形 态	熔点/℃
Ba	$Ba(C_5H_7O_2)_2$	晶体	>320
Be	$Be(C_5H_7O_2)_2$	白色晶体	108
Ca	$Ca(C_5H_7O_2)_2$	白色晶体	175
Ce	$Ce(C_5H_7O_2)_3$	黄色晶体	131
Cr	$Cr(C_5H_7O_2)_3$	紫色晶体	214
Co	$Co(C_5H_7O_2)_3$	绿色粉末	240
Cu	$Cu(C_5H_7O_2)_2$	蓝色晶体	230（升华）
Dy	$Dy(C_5H_7O_2)_3$	粉末	
Er	$Er(C_5H_7O_2)_3$	粉末	

续表 11.2-19

金属	分子式	形 态	熔点/℃
Gd	$Gd(C_5H_7O_2)_3$	粉末	143
In	$In(C_5H_7O_2)_3$	奶油状粉末	186
Ir	$Ir(C_5H_7O_2)_3$	橘黄色晶体	
Fe	$Fe(C_5H_7O_2)_3$	橘黄色晶体	179
La	$La(C_5H_7O_2)_3$	粉末	
Pb	$Pb(C_5H_7O_2)_2$	晶体	
Li	$LiC_5H_7O_2$	晶体	约 250
Lu	$Lu(C_5H_7O_2)_3$	粉末	
Mg	$Mg(C_5H_7O_2)_2$	粉末	
Mn	$Mn(C_5H_7O_2)_2$	浅黄色晶体	180
Nd	$Nd(C_5H_7O_2)_3$	粉红色粉末	150
Ni	$Ni(C_5H_7O_2)_2$	粉末	238
Pd	$Pd(C_5H_7O_2)_2$	橘黄色针状	210
Pt	$Pt(C_5H_7O_2)_2$	黄色针状	
Rh	$Rh(C_5H_7O_3)_3$	黄色晶体	
Sm	$Sm(C_5H_7O_2)_3$	黄色晶体	146
Sc	$Sc(C_5H_7O_2)_3$	粉末	187
Ag	$AgC_5H_7O_2$	晶体	
Sr	$Sr(C_5H_7O_2)_2$	晶体	220
Th	$Th(C_5H_7O_2)_4$	晶体	171（升华）
V	$V(C_5H_7O_2)_3$	粉末	
Yb	$Yb(C_5H_7O_2)_3$	粉末	
Y	$Y(C_5H_7O_2)_3$	粉末	
Zn	$Zn(C_5H_7O_2)_2$	针状	138（升华）
Zr	$Zr(C_5H_7O_2)_4$	白色晶体	172

许多卤素－乙酰丙酮盐络合物，如三氟乙酰丙酮钍（Th($C_5H_4F_3O_2$)$_4$)、三氟乙酰丙酮铪、三氟乙酰丙酮锆、以及钙、铜、镁、钯、锶和镱的环氟乙酰丙酮盐等也越来越多地用作 CVD 前驱体。

(3) MOCVD 沉积装置及方法

大多数反应在 600～1 000℃，133～101 325 Pa 的工艺参数范围内进行。用于沉积 $Ga_{1-x}Al_xAs$ 的典型 MOCVD 装置结构见图 11.2-28。为满足大多数半导体应用的极为严格的要求，必须采用最精密的设备和极其纯净的气体。电子质量流量计、用波纹管密封的气体转换阀、极精确的换气控制保证了无死区的快速气体切换。采用这样的装置，可以沉积带尖锐界面[＜1 nm (10Å)]的超薄层结构[＜10 nm (100Å)]。

生长装置大致分为纵向型生长装置和横向型生长装置两类。在晶体生长时，TMGa、TMAl 和 DEZn 等发泡器用电子恒温槽控制在设定的温度，将去除水份和氧等杂质的净化氢气按要求的流量通过发泡器，制成饱和蒸汽，经密封不锈钢管路系统导入反应室内。Ⅴ族原料 AsH_3 和 H_2Se 则以一定流量从高压钢瓶导入反应室，钢瓶中 AsH_3 和 H_2Se 在灌瓶时已用氢稀释到 5%～10%。除采用上述原料气体外，还采用大量高纯度氢气作为载气。反应室用石英制造，内部设置石墨托架（试样加热台），石墨托架大都采用高频感应加热，但有时也用电阻加热。导入反应室内的气体在被加热的 GaAs 衬底（基片）表面上发生热分解，沉积形成含有 p 型或 n 型掺杂的 $Ga_{1-x}Al_xAs$ 膜层。因为气相形核会阻碍外延生长，所以必须控制气体流速，避免气相形核的发生。反应生成气体从反应室下部排入废气回收装置，去除毒性和危险性后排放。目前已有定型的 MOCVD 设备在市场上出售，由于要求极为严格，因此价格相当昂贵。MOCVD 所用的金属有机化合物也十分昂贵。因此，只有当要求很高质量的外延膜层时，才考虑采用 MOCVD 方法。

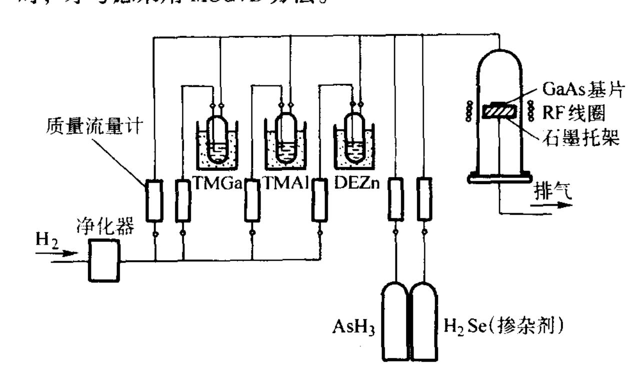


图 11.2-28 典型 MOCVD 装置示意图

目前 MOCVD 广泛用于微波和光电子器件应用，以及先进激光器设计，如双异质结结构、量子阱激光器、双极场效应晶体管、红外探测器和太阳能电池等等。

MOCVD 与 LPE（liquid phase epitaxy，液相外延）、VPE（气相外延）和 MBE（molecular beam epitaxy）分子束外延）特点的比较见表 11.2-20。外延 GaAs 时，各种生长方法的比较见表 11.2-21，MBE 与 MOCVD 外延 GaAs 性能的对比见表 11.2-22。可用 MOCVD 方法在绝缘基片上沉积的Ⅲ－Ⅴ族、Ⅱ－Ⅵ族以及Ⅳ－Ⅵ族化合物半导体见表 11.2-23～表 11.2-25。

表 11.2-20 几种外延生长方法特点的比较

外延方法	成分影响因素	纯度影响因素	优　点	缺　点	水　平
LPE	热动力学（相图）	Ⅲ族熔炼容器吸气	简单高纯度	容量有限，形貌一定	实验室技术小批量生产
VPE（卤化物）	热动力学	气体、泄漏、反应室材料	大批量生产	不能制作 AlGaAs 或其他含铝合金	生产技术（GaAsP）
MOCVD	动力学，达至表面	有机金属源 AsH_3 碳污染，泄漏	广泛应用，大量生产，简单	碳污染，铟问题	生产技术
MBE	动力学，黏滞系数，流量	真空系统（器壁），真空源	低温，最大突变（0.2～1 nm）	价高，生长速率慢，磷问题	能形成特殊结构

表 11.2-21 GaAs 外延生长法比较

参　数	LPE	VPE	MOCVD	MBE
生长速率/$\mu m \cdot min^{-1}$	约 1	约 0.1	约 0.1	约 0.01
生长温度/℃	850	750	650～750	550
可控厚度/nm	50	25	5	0.5
掺杂范围/cm^{-1}	10^{13}～10^{19}	10^{13}～10^{19}	10^{13}～10^{19}	10^{13}～10^{20}
迁移率（n 型，77K）/$cm^2 \cdot (V \cdot s)^{-1}$	150 000～200 000	150 000～200 000	120 000～140 000	105 000

表 11.2-22 MBE 与 MOCVD 技术的对比

项　目	MBE	MOCVD
非掺杂 GaAs 纯度	p 型 $10^{14}/cm^3$	n 或 p 型 $10^{-14}/cm^3$
陷阱浓度	电子陷阱 $1\times10^{12}/cm^3$	$1\sim3\times10^{14}/cm^3$
	空隙陷阱 6×10^{13}	$E_t = 0.84$ eV
掺杂	施主：Sn，Si，Ge	施主：S，Se，Si
	受主：Be，Mg	受主：Zn，Be
	Sn 发生表面偏析	S，Zn 掺杂效率低
电子迁移率（77 K）	$1.1\times10^5 cm^2/(V.s)$	$1.4\times10^5 cm^2/(V.s)$
	($n = 4\times10^{14}/cm^3$)	($n = 4\times10^{14}/cm^3$)



续表 11.2-22

项　目	MBE	MOCVD
生长速率	0.5 ~ 2 μm/h （最高 11 μm/h）	5 ~ 30 μm/h
均匀性（2 in·基片）	10%（不旋转） 1%（旋转）	5% ~ 10%（水平型）
操作性与危险性	加料、清洗生长室时需处理 As	必须操作 AsH_3 等危险气体

表 11.2-23　可用 MOCVD 方法生长的Ⅲ－Ⅴ族化合物半导体材料

化　合　物	绝缘基片	反　应　物	生长温度/℃
GaAs	Al_2O_3；$MgAl_2O_4$ BeO；ThO_2	TMGa-AsH_3	650 ~ 750
GaP	Al_2O_3；$MgAl_2O_4$	TMGa-PH_3	700 ~ 800
$GaAs_{1-x}P_x$（$x = 0.1 \sim 0.6$）	Al_2O_3；$MgAl_2O_4$	TMGa-TMAl-AsH_3	700 ~ 725
$GaAs_{1-x}Sb_x$（$x = 0.1 \sim 0.3$）		TMGa-AsH_3-TMSb	
GaSb	Al_2O_3	TEGa-TMSb	500 ~ 550
AlAs	Al_2O_3	TMAl-AsH_3	700
$Ga_{1-x}Al_xAs$	Al_2O_3	TMGa-TMAl-AsH_3	700
AlN	Al_2O_3；SiC	TMAl-NH_3	1250
GaN	Al_2O_3；SiC	TMGa-NH_3	925 ~ 975
GaN	Al_2O_3	TMGa-NH_3（不稳定）	800
InAs	Al_2O_3	TEIn-AsH_3	650 ~ 700
InP	Al_2O_3	TEIn-PH_3	725
$Ga_{1-x}In_xAs$	Al_2O_3	TEIn-TMGA-AsH_3	675 ~ 725
InSb	Al_2O_3	TEIn-TESb-AsH_3	460 ~ 475
$InAs_{1-x}Sb_x$（$x = 0.1 \sim 0.7$）	Al_2O_3	TEIn-TESb-AsH_3	460 ~ 500

表 11.2-24　可用 MOCVD 方法生长的Ⅱ－Ⅵ族化合物半导体材料

化合物	基片	反应物	生长温度/℃
ZnS	Al_2O_3；BeO；$MgAl_2O_4$	DEZn-H_2S	约 750
ZnSe	Al_2O_3；BeO；$MgAl_2O_4$	DEZn-H_2Se	720 ~ 750
ZnTe	Al_2O_3	DEZn-DMTe	约 500
CdS	Al_2O_3	DMCd-H_2S	475
CdSe	Al_2O_3	DMCd-H_2Se	600
CdTe	Al_2O_3；BeO；$MgAl_2O_4$	DMCd-DMTe	约 500

表 11.2-25　可用 MOCVD 方法生长的Ⅳ－Ⅵ族化合物半导体材料

化合物	反应物	生长温度/℃
PbTe	TMPb-DMTe，TEPb-DMTe	500 ~ 625
$Pb_{1-x}Sn_xTe$	TMPb-TESn-DMTe	560 ~ 625
PbS	TMPb-H_2S	约 550
PbSe	TMPb-H_2Se	约 550
SnTe	TESn-DMTe	约 625
(SnS)	TESn-H_2S	约 550
(SnSe)	TESn-H_2Se	约 500

（4）安全性考虑

在 CVD 中所用的气体的安全性是 CVD 必须考虑的一个至关重要的问题。因为 CVD 工艺中所用的气体或反应产物常常是有毒，易燃，可自燃，或是腐蚀性的，而且往往是可能同时兼备上述几种可怕的属性，可能造成对人体的危害。反应器硬件和气体处理设备直接暴露于腐蚀性环境也会引起严重的维护问题，以及由于停产带来的损失。

在 PVD 及 CVD 工艺中，工件（衬底）的清洗是一个十分重要的环节，对薄膜沉积和薄膜附着力有非常重要的影响。在清洗工艺中经常采用诸如酒精、甲醇、苯、丙酮、四氯化碳和汽油等有机溶剂，这些有机溶剂都具有毒性，或易燃易爆，在使用中必须注意安全防护。

在本篇第 6 章中将对此进行较为详细的讨论。

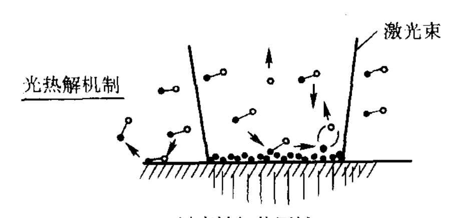
4.4　光辅助 CVD（PACVD）

（1）原理

热 CVD 和等离子体 CVD 是目前应用最广泛的 CVD 方法，它们使用热或等离子体的能量来激活所需的 CVD 化学反应。激光辅助 CVD（LACVD）使用激光的能量激活 CVD 化学反应。激光辅助 CVD 沉积存在两种可能的机制：光热解机制和光化学机制，如图 11.2-29 所示。

在光热解机制（Laser CVD）的情况下，光子加热了衬底，使在衬底上方的气体裂解，从而产生所要求的 CVD 反应。显然光热解沉积要求衬底对激光的吸收系数较高，且熔化温度必须高于气体裂解的温度。而激光波长必须选择能使气体分子对激光能量的吸收很小或根本不吸收能量。衬底被激光束局部加热的情况和冷壁 CVD 反应器类似，沉积仅仅发生在激光束加热区域（图 11.2-29）。从本质上来看，光热解机制涉及的沉积机理和化学反应与热 CVD 没什么根本的不同。从理论上讲，同样可以像热 CVD 那样沉积范围广泛的各种元素和化合物材料。但光热分解反应相对于热 CVD 的一个优越性是可以利用激光束快速加热和脉冲特性在热敏感衬底上进行沉积。

光化学机制（Photo CVD）则是依靠光子的能量直接使气体发生分解（单光子吸收）。此时多要求使用紫外光，因为紫外光具有足够的光子能量去打断反应气体分子的化学键。在很多情况下，气体分子具有很宽的吸收带，很容易被紫外辐射所激发。光化学反应也可以用紫外灯发出的光线激发，但采用紫外激光器能够得到更强得多、单色性很好的紫外辐射。准分子激光器是普遍采用的紫外激光器，可以提供光子能量范围在 3.4 eV（XeF 激光器）到 6.4 eV（ArF 激光器）。典型的激光辅助 CVD 系统如图 11.2-30 所示。



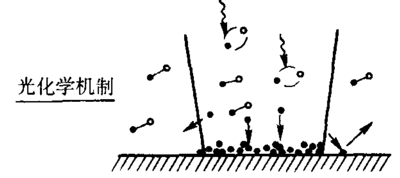


图 11.2-29 激光辅助 CVD 机制示意图

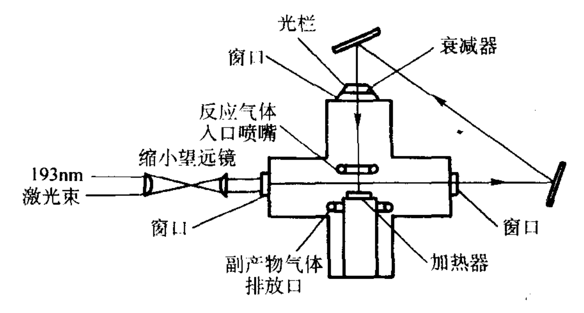


图 11.2-30 激光辅助 CVD 系统示意图

光化学 CVD 和光热解 CVD 的不同之处在于，因为化学反应是光子激发的，因此不需要加热，沉积有可能在室温下进行。而且，光化学机制对衬底的类型没有限制，透明、不透明、或吸收性衬底都没有关系。光化学 CVD 一个致命弱点是沉积速率太慢，这大大限制了它的应用。如果能够开发出高功率、廉价的准分子激光器，那么光化学 CVD 完全可以和热 CVD 及光热解 CVD 竞争。特别是在许多关键的半导体器件加工技术应用方面，降低沉积温度是至关重要的。

(2) 激光辅助 CVD (LACVD) 工艺

迄今为止，激光辅助 CVD 的主要应用是在半导体器件加工中用作薄膜的"直接写入"，使用卤化物一次沉积具有线宽仅为 0.5 μm 的完整线路花样。也可用于制作空心硼纤维和碳化硅纤维。采用光热分解反应 CVD 沉积的部分薄膜材料见表 11.2-26。采用光化学机制的 Photo CVD 并不多见，目前 Laser CVD 和 Photo CVD 都仍然处于实验室研究阶段。

表 11.2-26 光热解 CVD 沉积的部分薄膜材料

材料	反应气体	压力/Pa	激光/nm
Al	$Al_2(CH_3)_6$	1 330	Kr(476~647)
C	C_2H_2, C_2H_6, CH_4	—	Ar-Kr(488~647)
Cd	$Cd(CH_3)_2$	1 330	Kr(476~647)
GaAs	$Ga(CH_3)_3$, AsH_3		Nd:YAG
Au	Au(ac.ac.)（戊二酮金）	133	Ar
氧化铟	$(CH_3)_3In$, O_2	—	ArF
Ni	$Ni(CO)_4$	4.7×10^4	Kr(476~647)
Pt	$Pt(CF(CF_3COCHCOCF_3))_2$	—	Ar
Si	SiH_4, Si_2H_6	101 325	Ar-Kr(488~647)
SiO_2	SiH_4, N_2O	101 325	Kr(531)
Sn	$Sn(CH_3)_4$	—	Ar
SnO_2	$(CH_3)_2SnCl_2$, O_2	101 325	CO_2
W	WF_6, H_2	101 325	Kr(476~531)
$YBa_2Cu_3O_x$	卤化物	—	准分子激光

4.5 原子层外延 (ALE)

原子层外延 (Atomic Layer Epitaxy, ALE) 可以看作是 CVD 的一个特殊模式。它是一种表面沉积工艺，可用于固体衬底表面外延薄膜的控制生长和可剪裁分子结构的制作。ALE 的最大特点是用于"单原子层"的逐层生长。因此可以简单地用计数沉积过程中经历的反应顺序数来精确控制要求的膜厚。在反应顺序中形成的单原子层的表面重构将影响前驱体的饱和机制和饱和密度。ALE 反应顺序通常是按一种"有效超剂量"方式进行的，以保证表面反应的完全饱和，从而形成单原子层。而且，这种"有效超剂量"条件还可提供良好的保形覆盖沉积，从而可在复杂形状衬底上得到均匀的涂层。ALE 反应顺序还可避免气相反应的发生，从而可以容许对前驱体的更宽的选择范围（比如，铝化物、金属有机化合物、金属元素等等）。ALE 工艺已经显示出可以放大到工业水平，能在大面积衬底上沉积高质量、极为均匀、重复性很好的薄膜材料的诱人前景。

ALE 可以像 CVD 一样在常压（大气压）下或在惰性气体环境中进行，也可像分子束外延 (MBE) 一样在真空系统中进行。在真空中进行时可以容许在 ALE 工艺中采用各种表面分析仪器对生长机制和沉积表面结构进行原位分析。关于 ALE 工艺，反应气体和反应器的详尽综述可见有关文献。

ALE 中存在明确反应顺序的特点使其成为晶态化合物层和复杂层状结构的精确生长、超晶格和具有精确界面结构的合金层生长中的一个有吸引力的新方法。ALE 最初用于电致发光显示器件中多晶和非晶 ZnS 和氧化物介电材料的生长。现在，已可采用 ALE 沉积大量的薄膜材料，包括：Ⅲ－Ⅴ族和Ⅱ－Ⅵ族半导体薄膜、氧化物、氮化物、共价键材料、磷化物和金属薄膜。

ALE 能够生长具有良好保形覆盖的薄膜和在亚纳米尺度上精确控制薄膜厚度的特性使其在纳米技术中成为一种很有潜力的工具。对于在纳米技术中使用 ALE 的可行性和存在的挑战的分析可见有关文献。

Mukai 等曾采用 ALE 对在自组装 $In_{0.5}Ga_{0.5}As$/GaAs 量子点的生长及其量子封闭势的控制进行过研究。量子点通过交替变换 (InAs) / (GaAs) 前驱体的方式生长。当供应气体变换周期从 8 个周期增加到 30 个周期时，量子点的尺寸从直径 20nm 增加到 32 nm，而光致荧光 (PL) 谱向低能方向移动。量子点越小，反磁性位移也越小。

Englemann 等曾采用 ALE 制作 CdSe/SrS 多量子阱系统，这种多量子阱系统可能成为可用于电致发光显示器件的一类可由量子阱活化的新型人工设计的发光材料。量子阱植入于高带隙材料之中，起到发光中心的作用。曾研究了不同的量子阱宽度 (3~15 nm)，发现当量子阱宽度减小时辐射朝着短波长方向移动且发射谱呈现由于多个量子阱能级跃迁而致的多个发射峰。

也曾有人采用 ALE 制作了由厚度为 3~20 nm 由两种或三种不同氧化物材料（如 Ta_2O_5-ZrO_2，Ta_2O_5-Al_2O_3）组成的纳米层状结构。这种纳米多层结构的漏电流与普通的电介质材料相比大大减小。

其他应用包括利用 ALE 的良好保形沉积特性在多孔异质催化剂骨架上沉积均匀涂层，以及在多孔硅基体上采用 ALE 沉积涂层。

ALE 也曾被用于制作由多层膜堆积而成的电致发光器件。这种器件由双绝缘层发光单元依次堆积而成，中间用透明电极隔开并依次施加相反的偏压。这种设计容许对驱动电压和总的发光体厚度进行独立控制。采用 ALE 工艺研制的原型器件表明其启动电压仅仅与各发光层的厚度有关，而总发光层厚度，即总的亮度则可用增加层数的方法来增加。



AlP 和 GaP 的原子层外延主要用于制作 X 射线多层反射镜。ALE 的逐层生长特性使其有可能精确地控制多层反射镜的反射波长。采用 ALE 制作的 AlP/GaP 多层反射镜在 Al 的吸收边波长位置的反射率超过了 10%。

4.6 气溶胶辅助化学气相沉积（AACVD）

（1）原理

气溶胶辅助化学气相沉积（Aerosol Assisted Chemical Vapour Deposition，AACVD）使用气溶胶（aerosol）作为前驱体。气溶胶可用把化学前驱体雾化分散成压微米尺寸液滴的方法制备。通常采用超声波气溶胶发生器、静电气溶胶发生器、或电喷的方法将液滴均匀分散到气体介质之中，形成气溶胶。化学前驱体则可采用将固体或液体化学原料在溶剂（通常采用高沸点的有机溶剂），或在混合溶剂中溶解的方法制备，以利于化学前驱体的蒸发，并为其分解或裂解提供额外的热能。所产生的气溶胶通过输运系统进入加热区，溶剂受热迅速蒸发或燃烧，而与液滴紧密结合的化学前驱体则在衬底表面，或接近表面的地方发生分解或化学反应，沉积出所希望的薄膜。AACVD 的主要优点如下。

1）与传统的 CVD 工艺采用发泡器或蒸发的方法产生气相前驱体相比，采用气溶胶方法产生前驱体相对较简单，且成本也较低。

2）气溶胶液滴中各种化学前驱体是在分子水平均匀混合的，因此 AACVD 特别适合于多组元材料的合成和化学计量比控制。

3）由于反应物和中间产物的扩散距离短，因此可容许在相对较低的温度下沉积相的迅速形成。

4）AACVD 可在开放大气环境中沉积氧化物和某些对氧不敏感的非氧化物材料，根本不需要复杂的反应器或真空系统，因此沉积成本较低。

（2）气溶胶制备方法

气溶胶产生方法的选择将会影响液滴的大小和分布，及其生产率，从而将影响到反应产物的性质和成分。简要总结如下。

超声波气溶胶发生器采用置于液体前驱体下面的压电传感器产生超声波。所产生的气溶胶的性质与液体前驱体的性质和超声波频率和强度有关。其波长 λ，和频率 f，可用 Kevin公式描述：$\lambda^3 = 2\pi\sigma/\rho f^2$，式中 ρ 和 σ 为密度及表面张力。而所产生液滴的直径可用Lang提出的公式：$d = k[2\pi\sigma/\rho f^2]^{1/3}$ 确定，k 为常数。即液滴的直径是波长 λ 的函数（$d = k$），因此也是频率的函数。超声雾化法与压缩空气雾化法相比得到的气溶胶液滴尺寸分布较窄，因此气溶胶的均匀性和涂层均匀性较好。

静电气溶胶发生器采用超声波产生气溶胶，然后再使气溶胶带静电。而静电雾化法则是在一个圆筒形的喷嘴上施加一个电势，使液体喷射雾化成为带电的液滴（通为亚微米），形成一个稳定的喷射锥（Taylor锥）。喷射锥的形成是由于在电场作用下，液体表面张力与静电力平衡所致。液滴直径和通过液锥的电流可用下式估计

$$d_d = b_1(\varepsilon_r)\left(\frac{Q\varepsilon_r\varepsilon_0}{K}\right)^{1/3} \qquad I = b_2(\varepsilon_r)\left(\frac{\gamma QK}{\varepsilon_r}\right)^{1/2} \tag{11.2-37}$$

式中，d_d 是液滴的直径，m；Q 是液体的流量，m^3/s；K 是电导率，Sm^{-1}；I 为电流强度，A；ε_r 为液体的相对电容率；ε_0 为真空电容率，$CV^{-1}\cdot m^{-1}$；b_1，b_2 是液体电容率的函数。这些关系式通常称为在圆锥喷射模式下电动雾化的缩放规律，仅仅适用于射流的轴向流动速度具有平坦的径向分布的情况。

上式仅仅适用于具有高电导性和高粘度的液体，否则应采用：

$$d_j = \left(\frac{Q\varepsilon_0\sqrt{\beta-1}}{K}\right)^{1/3}（如果：\sqrt[3]{\frac{\rho\varepsilon_0\gamma^2}{K\mu^3}} < 1）$$

$$d_j = \left(\frac{\rho\varepsilon_0 Q^3}{\gamma K}\right)^{1/6}（如果：\sqrt[3]{\frac{\rho\varepsilon_0\gamma^2}{K\mu^3}} > 1） \tag{11.2-38}$$

式中，ρ 为密度；γ 为表面张力；ε_0 为电容率；K 为电导率；Q 为液体流量。

（3）AACVD 沉积机制

所产生的气溶胶依沉积温度/衬底温度的不同可能有四种不同的反应机制，如图 11.2-31 所示。

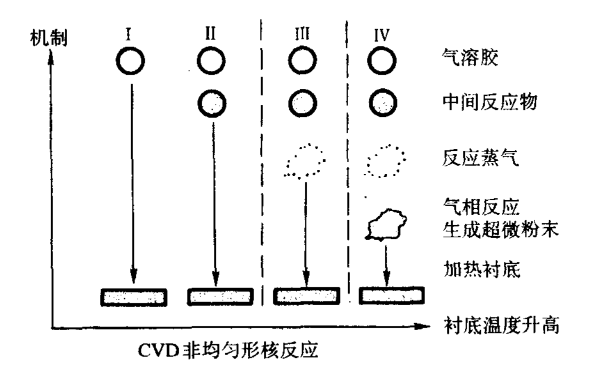


图 11.2-31 温度对气溶胶辅助 CVD 工艺的影响

沉积机制Ⅰ：气溶胶直接喷射到加热的衬底表面，溶剂通过蒸发而被去除，前驱体在衬底表面分解得到要求的沉积产物。偶尔需将沉积薄膜进行烧结以得到致密的晶态薄膜。采用本工艺可以得到超细晶结构的致密晶态膜（< 1 mm）。当膜的厚度增加时，沉积薄膜倾向于变得疏松，会因气溶胶的反复干燥和分解，以及烧结过程而导致裂纹或剥落。

沉积机制Ⅱ：溶剂在到达衬底表面前已被蒸发，产生的前驱体沉积在加热的衬底表面，随后通过发生分解或化学反应产生所要求的材料。

沉积机制Ⅲ：溶剂在接近衬底表面时被蒸发，所形成的前驱体沉积在接近衬底表面位置挥发，产生的蒸气被加热衬底表面所吸附，随后再发生分解或化学反应产生要求的材料。本机制与非均匀 CVD 沉积过程类似，可能获得具有极佳附着力的致密涂层。

沉积机制Ⅳ：由于沉积温度/衬底温度很高，以致分解和化学反应在气相中进行，导致气相均匀形核（与均匀形核 CVD 反应类似），因此在气相中形成稳定的微细固相粒子。这些粒子随后再沉积在加热的衬底表面，发生烧结，最后形成疏松的，结合力很差的薄膜。但也可通过收集气相形成的粉末生产超微粉末。

只有机制Ⅲ和Ⅳ可以划入气溶胶辅助 CVD 一类。这是因为，按照 CVD 的定义，化学前驱体必须以气相形式发生化学反应（气相均匀形核反应和非均匀形核反应）。因此，如考虑这些因素可将文献中综述的大量基于气溶胶的 CVD 过程缩小到只有几个真正的化学气相沉积过程。几种可用于高质量薄膜沉积，具有良好可重复性的气溶胶辅助 CVD 方法有 AAMOCVD（气溶胶辅助 MOCVD），Pyrosol（pyrolysis of an aerosol，热解气溶胶 CVD），和 ESAVD（Electrostatic spray assisted vapour deposition，静电喷雾辅助气相沉积）。

（4）AACVD 在材料制备中的应用

热解气溶胶（pyrolysis of an aerosol，Pyrosol）是 Spiz and Vigue 所开发的专利技术。Pyrosol 技术是基于气溶胶辅助 CVD 研发的，详见 Choyk.L 的综述。该技术采用超声波气溶胶发生器产生气溶胶。所产生的气溶胶由载气携带向要涂层的热衬底输送，随后通过热解反应分解沉积要求的薄膜（如

金属氧化物，硫化物和金属薄膜）。在沉积氧化物时，可用空气作为载气，在沉积非氧化物薄膜时则用中性气体，如氩和氮作为载气。Pyrosol 技术已成功应用于许多薄膜材料（如：In_2O_3 和 SnO_2，In_2O_3-SnO_2，CdS/CdTe，SnO_2：F，$Li_2B_4O_7$，在 SnO 纳米上的催化剂薄膜，以及金属薄膜等）的沉积，但在厚膜沉积时会受到限制（小于 1 mm）。因此，Pyrosol 技术不能用于诸如热障涂层（thermal barrier coating）和摩擦磨损应用所需要的厚膜。

AAMOCVD（气溶胶辅助 MOCVD）采用金属有机化合物作为化学前驱体制备气溶胶，因此在制备多组元化合物薄膜时特别有利于化学计量比的准确控制。

ESAVD（静电喷雾辅助气相沉积）是基于气溶胶辅助 CVD 的一种简单且成本低廉的沉积技术。其原理是将雾化的前驱体液滴（气溶胶）穿过静电场喷入加热区，带电的气溶胶液滴将会发生分解和气相化学反应。假如适当控制参数使其在衬底表面发生非均匀形核反应，那么可在衬底上沉积致密薄膜材料。如果发生的是气相均匀形核反应，那么将在气相中产生纳米粒子，可用热泳法或静电沉降法收集。如果控制工艺参数使均匀反应和非均匀反应同时发生，那么将获得多孔的薄膜。ESAVD 可用于氧化物和非氧化物陶瓷薄膜，或粉末。ESAVD 除具有 AACVD 的优点外，还有以下特点。

1）由于前驱体是直接在电场下导向衬底表面，因此沉积效率很高（$>90\%$），通过周围环境的损耗很小。

2）化学前驱体的消耗少，因此可用可以使用较低浓度的前驱体（如 0.05 M）。

3）因为使用的前驱体浓度小，且通常都是环境友好的物质，加上沉积效率又很高，因此不需要设置废气处理系统。

4）是一种灵活机动的沉积技术，即可沉积薄膜，也可沉积厚膜（>250 μm），多层膜和功能梯度膜。

5）可在相对较低的温度下制备高纯材料（例如可在 550℃获得 YSZ（镱稳定化的氧化锆）。

6）是一种一步法工艺，不需要沉积后的热处理。

7）可作为和其他工艺结合的“在线沉积”方法。

曾用 ESAVD 方法沉积各种薄膜和厚膜材料，如简单氧化物（TiO_2，Al_2O_3，SiO_2 等）；复杂氧化物（$PbTiO_3$，$BaZrO_3$，$La(Sr)MnO_3$，$YaBa_2Cu_3O_{7-x}$，CaO-P_2O_5-SiO_2 等）；掺杂氧化物（Y_2O_3-ZrO_2，Eu：Y_2O_3 等）；硫化物和硫族化合物（CdS，ZnS，CdSe 等）；金属（Pt，Pd，Ni 等）以及聚合物薄膜（polyvinylidene fluoride）等等。主要应用领域为：催化剂改性；固体燃料电池组件；气体分离用陶瓷薄膜；热障涂层；催化剂薄膜；生物活性涂层；光学薄膜；和用于传感器和存储器的铁电薄膜等等。衬底可以是导电的，也可是不导电的。

4.7 火焰辅助化学气相沉积（FACVD）

火焰辅助化学气相沉积（Flame Assisted Chemical Vapour Deposition，FACVD）是把液态或气态前驱体注入高温燃烧火焰之中，使之在火焰中分解或气化，进而发生化学反应或燃烧。火焰或燃烧过程提供了前驱体的蒸发、分解和化学反应所需的热环境。火焰也有助于对衬底的加热和促进吸附原子的扩散和迁移速率。FACVD 与普通 CVD 不同之处首先在于液体前驱体蒸发的方式不同，同时蒸发、分解和发生化学反应的时间也短得多。FACVD 与热喷涂（火焰喷涂和等离子体喷涂）的区别则在于，热喷涂采用固体粉末作为起始材料，热喷涂所用的高能热源使固体粉末在到达衬底表面之前被熔化或部分熔化，它们堆积在衬底表面成为具有扁平晶粒特征，包含微孔和裂纹的涂层。一般不涉及化学反应。FACVD 可用氢或碳氢化合物作为燃料。碳氢化合物在燃烧时容易产生烟灰，氢的燃烧速率比碳氢化合物快得多，并且不产生凝聚态物质。火焰温度通常都很高，典型值在 1727～2727℃，常常会引发气相均匀形核反应，导致粉末物质的沉积。因此 PACVD 广泛地被用于粉末材料的商业化生产。对于薄膜材料的沉积，则应通过改变前驱体与燃料配比使火焰温度显著降低。

沉积产物的晶体结构、形貌、和粒子尺寸可以通过对沉积工艺参数的优化加以控制。主要的沉积工艺参数包括：火焰温度及其空间分布、前驱体选择及前驱体在火焰中的停留时间、前驱体与燃料的比例。也可通过向火焰中引入添加剂的手段来改变沉积产物的尺寸、相组成和形貌。

由于火焰温度很高，因此 FACVD 具有以下优点。

1）对前驱体物质的挥发性没有太大的要求，挥发性高或挥发性不那么高的前驱体在高温火焰中一般都会完全气化。因此 PACVD 是一种货真价实的化学气相沉积，具有非视线性（non－line of sight）沉积能力，可用于非平面衬底的沉积。

2）反应产物的形成在在单一步骤中完成的，不需要采用诸如煅烧一类的后处理工艺。

3）反应物质在分子水平上迅速混合，与传统 CVD 和 PVD 工艺相比可大大缩短工艺周期，并更加有利于多组元薄膜化学计量比的控制。

4）蒸发、分解和化学反应进行得很快，沉积速率很高。

5）由于在沉积氧化物涂层时可在开放大气环境中进行，不需要复杂的反应器或真空系统，因此和传统的 CVD 和 PVD 相比成本相对较低。

FACVD 最主要的缺点是在沉积过程中火焰热源的温度变动太大（由于火焰中的温度梯度太大所致）。因此 FACVD 在均匀薄膜沉积或高附着性厚膜沉积中没有得到广泛应用。然而，FACVD 在微米或亚微米尺寸的粉末的工业化生产中应用却日益广泛。

工业界早就认识到 FACVD（也叫燃烧火焰合成（combustion flame synthesis）价格低廉和易于商业化的优点，这一工艺已被用于某些氧化物粉末材料（如 TiO_2 和 SiO_2）的大批量（以吨或千吨计算）工业化生产。采用 FACVD 工艺生产的粉末可用作先进工程陶瓷（包括结构陶瓷和功能陶瓷）的原料，其产品可用于：火箭发动机和燃烧室、电容器、压电器件、热敏电阻、催化剂和太阳能电池等等。正在努力通过研发特殊设计的燃烧器，如采用可在水平面上获得相当扁平而均匀火焰的逆流燃烧器（counter flow flame burner）或减压扁平火焰燃烧器（reduced－pressure flat flame burner），来克服火焰温度不稳定性。采用这些燃烧器可提供对显微组织、粒子尺寸及其分布等的更好控制，从而可以制备采用传统 FACVD 难以制备的纳米晶粉末。上述进展已导致 FACVD 的一些衍生工艺，如逆流扩散火焰合成（counter flow diffusion flame synthesis）和燃烧火焰化学气相凝聚（combustion flame chemical vapour condensation）的出现。

4.8 化学气相渗透（CVI）

1）原理　化学气相渗透（Chemical Vapor Infiltration，CVI）是一种特殊 CVD 工艺，其特点是让气态反应物穿透（或渗透）一个多孔结构，在其上沉积并使之致密化形成复合材料的工艺方法。作为衬底的多孔结构可以是无机的通孔泡沫材料，或者是纤维垫或编织体。沉积在纤维（或泡沫材料）上发生，而多孔结构则逐渐致密化，最终形成一种复合材料。CVI 的化学反应与热力学与通常的 CVD 是一样的，但动力学有所不同，因为反应气体必须穿过多孔结构向内扩散，而副产品气体则必须向外扩散出来。因此，应在动力学控制的低温区域进行以获得最大穿透深度和产品致密度。



CVI主要用于金属基和陶瓷基复合材料的制备，因此其竞争对象是传统的陶瓷和冶金工艺，如热压和热等静压。这样一些工艺需在很高的压力和温度下进行，可能会对衬底材料以及与基体的界面造成机械（力学）的，或化学的损伤。而CVI则在与陶瓷的烧结或金属的熔炼相比较低温度和压力下工作，因此可在相当程度上使损伤减小。

CVI的一个缺点是反应气体和副产品都必须穿过相对较长而狭窄、有时还是曲里拐弯的通道通过互扩散输运。为避免沉积过快堵塞扩散通道入口，应保证在动力学限制区域进行沉积。这是一种十分缓慢的过程，有时需经过几个星期才能达到致密化。实际上，由于封闭孔隙的形成，完全致密化是几乎不可能的。

2）恒温渗透（isothermal infiltration） 图11.2-32所示为CVI常用的几种工艺方法。恒温渗透工艺如图11.2-32a所示，反应气体围绕多孔衬底，并通过扩散进入其中。反应气体的浓度在多孔衬底表面向外的方向较高，因此在多孔衬底外部区域优先发生沉积，从而形成一个壳层，对进一步的渗透造成障碍。常常需要中断渗透过程，通过机加工去除表面壳层，使衬底内部能够致密化。尽管如此，恒温渗透仍然因为可在大型加热炉中同时进行加工大量工件的优点而得到广泛应用。恒温渗透用于碳-碳复合材料飞机制动盘和航天应用的SiC复合材料的生产。

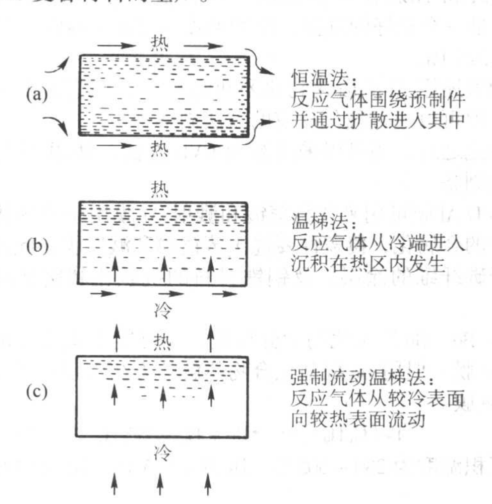


图11.2-32 化学气相渗透（CVI）示意图

3）温梯法渗透（thermal-gradient infiltration） 温梯法渗透的原理如图11.2-32b所示。只从多孔结构的一边加热。反应气体从冷边向热边扩散，沉积仅仅在热区进行。渗透从热表面朝着冷表面的方向进行。因此，没有必要像恒温渗透那样去掉任何表面壳层，可以基本实现完全致密化。虽然温梯法渗透过程很慢（扩散是控制因素），但已广泛用于碳-碳复合材料构件，包括大型再入鼻锥罩的制作。

4）强制流动渗透（forced-flow infiltration） 强制流动渗透的原理见图11.2-32c和图11.2-33。气体入口和衬底采用水冷，而只加热衬底的上部。气体在压力作用下（大约2 MPa）从冷表面进入，流动至加热区发生沉积。采用强制流动渗透可大大缩短达到致密化的时间，且最终密度也更加均匀。这种工艺非常适合高强度SiC陶瓷复合材料的制备，但限于简单形状工件，而且也很难一次制造多个工件。

4.9 电化学气相沉积

电化学气相沉积（EVD）是CVD的另外一种衍生工艺，主要用于在高温（$1\,000 < T < 1\,327$℃）和低压（< 1 kPa）下在多孔电极上沉积离子导电型或电子导电型致密氧化物薄膜。

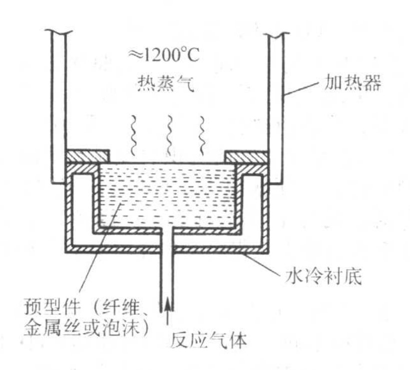


图11.2-33 强制流动温梯法化学气相渗透

此工艺为美国Westinghouse公司的Isenberg于20世纪70年代中期首次提出，用于制备用于固体燃料电池技术（SOFC）的气密性部件（如固体电解质和连接材料），以避免氧化剂和燃料气体的交叉泄漏。这样的沉积过程采用传统的CVD和PVD工艺很难完成。这是因为，在采用传统工艺时，接近沉积一边的气体在沉积过程中需要渗透多孔衬底，因此要获得无针孔致密均匀薄膜是极其困难的。EVD目前是制备无缝管状固体燃料电池的关键技术。

致密薄膜的形成如图11.2-34所示按两个阶段进行。在第一阶段，多孔衬底的封孔通过气相金属源（通常采用金属氯化物，如$MeCl_2$，Me代表金属离子）和氧源（如水蒸气）的直接沉积完成［见图11.2-34反应式（1）］。除水蒸气外，也可使用其他氧源，如NiO。反应物质被传送到多孔衬底的对面，扩散进入衬底的孔中。衬底表面的开放孔隙成为氧化物的沉积位置。氧化物的沉积使孔最终被封闭，阻止了反应物质和衬底的任何直接接触和反应。在第二阶段的生长机制本质上是一种电化学机制。在封闭孔上面的氧化物薄膜的生长是通过氧离子的固态扩散进行的，扩散的驱动力是跨越薄膜断面的氧离子活度梯度。在水蒸气一侧，通过H_2O还原反应［图11.2-34中反应式（2）］源源不断地产生氧离子。随后，氧离子扩散穿过氧化物膜到达金属氯化物一侧，和金属氯化物按图11.2-34中反应式（3）发生反应，导致氧化物薄膜的继续生长。

在EVD工艺过程中，离子电导性或电子导电性氧化物都会同时显示出氧离子和电子导电性。因此，氧离子的通量为相反方向上的电子通量所平衡，从而使氧化物薄膜在沉积过程保持电中性。

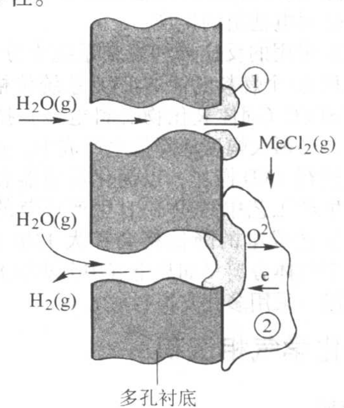


图11.2-34 EVD工艺原理示意图

第一阶段：通过CVD工艺沉积封孔

$$MeCl_2(g) + H_2(g) \longrightarrow MeO(s) + 2HCl(g) \quad (1)$$

第二阶段：氧化物膜通过EVD工艺生长

$$H_2O(g) + 2e \longrightarrow H_2(g) + O^{2-} \quad (2)$$

$$MeCl_2(g) + O^{2-} \longrightarrow MeO(s) + Cl_2(g) + 2e \quad (3)$$

EVD与传统CVD的不同之点如下。

1）对于EVD工艺，金属和氧源前驱体分别被引入到多孔衬底两侧，中间被反应产物（氧化物膜）所隔开。而在CVD的情况下，反应物被引入到衬底的同一侧。

2）在EVD的情况下，所沉积的氧化物薄膜必须具有离子或电子导电性，以便获得气密性薄膜。而在CVD的情况下，对沉积薄膜的导电性没有要求。因此，采用传统CVD工艺难以在多孔衬底上获得完全致密（具有气密性）的薄膜材料。

EVD工艺和CVI工艺（化学气相渗透，chemical vapour infiltration）也有所不同。CVI是一种改性的CVD工艺，专门用于碳－碳复合材料或陶瓷基复合材料的生产。在CVI的情况下，气态反应物质在纤维预制件的同一侧引入并渗入其中，在高温下（超过1000℃）形成致密陶瓷基体。纤维预制件并不要求具有离子或电子导电性，同时也并不要求得到完全气密性的材料。

EVD工艺的优点如下。

1）与其他工艺方法（如等离子喷涂）相比，采用EVD工艺能够沉积厚度很小的致密电解质薄膜，减小欧姆电阻，使固态电化学器件更加小型化（如固体燃料电池和气体分离膜）。同时，采用EVD工艺更加有利于薄膜组织的控制（由其原子状态沉积特点所决定），这对于上述器件的性能是十分重要的。

2）可用于在曲面形状（如管状）多孔衬底上沉积致密薄膜材料。这是采用其他廉价替代工艺，如丝网印刷和流延所无法做到的。

3）可在较低温度下（仅为其熔点的几分之一，≤1200℃）沉积耐火材料和氧化物材料薄膜。而丝网印刷和流延工艺要求很高的烧结温度（≥1400℃），可能引起电极和电解质之间发生不希望的界面反应，降低燃料电池的性能。

4）虽然诸如射频溅射一类的PVD方法也能用于制备致密薄膜材料，但这些PVD方法是一种视线（line－of－sight）沉积工艺，在多孔管状衬底上沉积具有气密性的致密薄膜有很大困难。

EVD是当前固体氧化物燃料电池生产中固态电解质和互联材料的先进制备工艺。EVD工艺已经放大成为可大批量自动化生产的工业化技术，目前的设备可一次容纳60个电池，每个电池长度达100 cm。EVD工艺已被成功地用于功率达数千瓦级的固体燃料电池组的生产。

EVD工艺所采用的反应器和真空系统十分复杂而昂贵。上述可一次沉积60个燃料电池的EVD系统价格高达2千万美元。为了使SOFC（固体氧化物燃料电池）技术能与其他能源技术竞争，必须大幅度地降低生产成本。这可通过研发探索在常压下进行EVD操作，以简化反应器和真空系统设计，或在实际生产工艺中减少EVD生产环节的可能性来加以解决。EVD工艺成本的降低将会扩大EVD的应用领域，比如可制备用于气体分离（如从空气中分离氧）的离子导电性致密陶瓷薄膜（采用多孔支撑衬底）。

5 材料的化学气相沉积

5.1 金属薄膜

金属膜应用非常广泛，在集成电路和其他半导体器件的制作，光电子和光学应用，以及在腐蚀防护、摩擦磨损和结构零件等等一系列应用上有重要用途。很多金属薄膜都可以用CVD的方法制备，通常可以采用：

1）卤素化合物的还原；

2）烷基金属化合物的热分解；

3）有机金属络合物的热分解。

但是，由于PVD（蒸镀和离子镀）方法可以很容易制备质量很好的低熔点金属薄膜，而电镀方法几乎可以用于所有金属膜的制备，因此除高熔点金属外，很少采用上述的CVD方法。Ta，Mo，W，Re，Ir等难熔金属，熔点高，硬度大，一般不可能采用铸锻工艺加工成产品，常用的工艺是粉末冶金法。但粉末冶金法的应用受到制品形状和尺寸的限制，不易制备出形状复杂，薄形和大尺寸制品，而且粉末冶金法也很难得到致密的组织。

采用CVD方法可以解决上述难题，可得到具有微细晶粒的无针孔致密组织，可制成形状复杂和大尺寸制品，不仅可以制备金属，而且还可以制备合金和金属间化合物。在工程技术上用CVD方法制备的难溶金属涂层可用于W制品（坩埚，管件，喷嘴等），用于原子能反应堆和火箭部件。Ir涂层在火箭技术上也有重要应用。

（1）金属薄膜

1）Al　Al直到最近的沉积都是采用蒸镀或溅射一类PVD方法，但MOCVD由于能提供更好的覆盖性而开始受到重视。沉积采用Al的金属有机化合物，如TMA（$Al(CH_3)_3$），TEA（$(Al(C_2H_5)_3)$），TIBA（$(Al(C_4H_9)_3)$），和DMAH（$Al(CH_3)_2H$）等的热分解反应进行，结果沉积出金属薄膜并产生碳氢化合物。采用TMA时有在金属中渗碳的倾向。TEA和TIBA在室温的蒸气压很低，难以使用。因此，DMAH是一个较好的选择，沉积温度在200～300℃，压力可至101 325 Pa。

用氢还原Al的卤化物是不可取的，因为它们的稳定性太差，但可以通过歧化反应的方法制备。

除此之外，还可以采用激光CVD方法，使用Al的烷基化合物制备。

CVD Al膜可用来代替蒸镀和溅射Al膜用于半导体器件制作中的金属化，覆盖性要优于蒸镀膜和溅射膜。此外，还可用于碳纤维的涂层，及钢铁材料的抗氧化和腐蚀防护涂层。

2）Be　Be的卤化物十分稳定，不可能用氢还原的方法制备Be膜。但用Be烷基化合物热解的方法可以制备质量良好的Be膜

$$Be(C_4H_9)_2 \longrightarrow Be + H_2 + 2C_4H_8 \qquad (11.2\text{-}39)$$

沉积温度为280～305℃，压力＜133 Pa，反应中有渗碳倾向。

CVD沉积的Be涂层主要用于核反应堆的第一壁涂层。Be很容易氧化，Be和生成的氧化物有极大的毒性。

3）Cd　Cd是一种有毒，低硬度，具有良好抗腐蚀性能的低熔点（321℃），高热膨胀系数（30×10^{-6}/℃）的金属。六方结构，热导率91 W/（m·K），电阻率6.83 μΩ·cm。通常采用电镀工艺制备镉膜。可用氩离子激光在1 333.22 Pa压力下，通过二甲基镉［Cd（CH_3）$_2$］的激光热分解CVD方法制备镉膜。

4）Cr　Cr是一种具有优良耐腐蚀和抗氧化性质的硬质金属。体心立方，密度7.20 g/cm^3，熔点1 865℃，比热容23.29 J/（mol·K），热导率91 W/（m·K），热膨胀系数6.0×10^{-6}/℃，电阻率12.9 μΩ·cm。

铬涂层通常是用电镀或溅射的方法制备的，采用CVD方法制备的铬薄膜主要用作钢和其它金属的材料的耐腐蚀、抗氧化涂层，以及半导体集成电路金属化接触层实验研究。

铬薄膜可以用铬碘化物热解的方法制备。而碘化物前驱体则可用使碘蒸气通过炽热（700℃）的铬金属表面的方法原位制取。所制取的碘化铬随后在1 000℃，最大至1个大气压的压力下热解

$$Cr + 2I \longrightarrow Cr + I_2 \qquad (11.2\text{-}40)$$



也可用氢还原氯化铬的方法（1 200～1 325℃）制备铬膜

$$CrCl_2 + H_2 \longrightarrow Cr + 2HCl \quad (11.2\text{-}41)$$

采用 MOCVD（金属有机化合物 CVD）方法制备铬膜则是基于二异丙基苯铬［dimene chromium，$(C_9H_{12})_2Cr$］在 320～545℃的分解反应。但是在沉积物中易包含炭和氢杂质。铬膜也可采用羰基铬的分解反应制取。

5) Cu　Cu 是一种塑性和延展性都很好的高热导率金属。面心立方，密度 8.96 g/cm^3，熔点 1 083℃，比热容 24.33 J/（mol·K），热导率 385 W/（m·K），热膨胀系数 16.6×10^{-6}/℃，电阻率 1.673 μΩ·cm。铜是优良的导体，由于铜不像铝那样易产生电导迁移现象（electromigration，指在电子流动时伴随发生金属原子的迁移），因此在新一代超大规模集成电路生产中已经采用铜代替铝作为金属引线。

通常采用电镀或溅射方法制备铜膜，采用 CVD 工艺时可采用氢还原铜的卤化物

$$CuCl_2 + H_2 \longrightarrow Cu + 2HCl \quad (11.2\text{-}42)$$

沉积温度可高达 1000℃。如采用金属有机化合物，如乙酰丙酮铜［copper acetylacetonate，Cu（$C_5H_7O_2)_2$］或铜螯合物［copper chelate，$Cu(C_5HF_6O_2)_2$］，则可在 250℃下沉积。采用铜（I）β-二甲酮化合物甚至可将沉积温度降至 200℃左右，且沉积速率可高达 900 nm/min。

CVD 铜膜主要应用于制作半导体工艺中的导电层，以及作为铝膜的合金元素降低铝的电导迁移。

6) Au　Au 是一种塑性和延展性极佳、耐腐蚀、抗氧化性很好的贵金属。面心立方，密度 18.8 g/cm^3，熔点 1 064℃，比热容 25.31 J/（mol·K），热导率 315 W/（m·K），热膨胀系数 14.2×10^{-6}/℃。

由于金的熔点较低可采用下列金属有机化合物的分解制备金膜：

① 二甲基1,2-4 戊二烯金（Ⅲ）；

② 二甲基-(1,1,1-三氟-2-4-戊二烯)金（Ⅲ）；

③ 二甲基-(1,1,1-5,5,5-环氟戊二烯)金（Ⅲ）。

除 MOCVD 外，还可采用激光 CVD 制备金膜。

CVD 金膜主要在半导体工艺中用作金属接触，或氧化铝的金属化。

7) Ir　Ir 是最耐腐蚀、最抗氧化的金属元素，也是最重的元素（密度达22.4 g/cm^3）之一。铱的熔点高达 2 410℃，性质硬而脆，很难变形或加工。

在早期的实验研究中，铱是用氢在 775℃下还原铱的氟化物的方法制备的

$$IrF_6 + 3H_2 \longrightarrow Ir + 6HF \quad (11.2\text{-}43)$$

但上述反应并不能给出满意的涂层。现在，普遍采用的是铱的乙酰丙酮盐［$Ir(CH_2COCHCH_3)_3$］热解的方法。这种化合物通常在 235℃的流态床汽化，而沉积温度范围为 400～450℃，压力为 101 325 Pa。用这种方法可以得到高质量的铱涂层，但如果沉积温度过高则容易引起渗碳。

CVD Ir 主要用于火箭发动机的耐蚀、抗氧化涂层和其他航天应用，也可用作热阴极涂层。

8) Fe　Fe 是一种化学性质非常活泼，易氧化的金属。铁有三种多形体（α，γ，δ），α 为低温相，体心立方，具铁磁性，居里温度为 770℃。铁的密度为 7.6 g/cm^3，熔点 1 536℃，室温（25℃）下热膨胀系数 12.6×10^{-6}/℃，热导率 80 W/（m·K），在 20℃时的电阻率 9.71 μΩ·cm。

可用氢在 650℃还原氯化铁，或碘化铁在 1 100℃热解，或羰基铁在 370～450℃的分解出来铁膜。碳极易固溶于铁膜中，需要通过在 900℃下的氢气中退火去除。CVD 铁膜的一个潜在应用是在 GaAs 上的外延生长。

9) Mo　Mo 是一种体心立方的难熔金属，强度高，延展性较好，容易加工。钼在 950℃发生再结晶，同时力学性能变坏。CVD 方法主要用来制作钼涂层和薄壁钼制品。

通常用氢还原钼的氯化物的反应制备钼涂层

$$MoCl_6 + 3H_2 \longrightarrow Mo + 6HCl \quad (11.2\text{-}44)$$

此反应的 $\Delta G^0 = -114$ kcal/mol Mo（800 K），且可在很宽的温度范围内发生（400～1 350℃）。优质的沉积可在低压（<2 660 Pa）及上述温度范围的高温区域内得到。此反应用于制备冶金涂层。

另一常用的反应是用 Si 还原钼的氟化物

$$2MoF_6 + 3Si \longrightarrow 2Mo + 3SiF_4 \quad (11.2\text{-}45)$$

这个反应的 $\Delta G^{\ominus} = -162$ kcal/mol Mo（800 K）。沉积温度为 200～500℃，压力小于 2 660 Pa。MoF_6 易分解为 F_2 和 MoF_3，造成反应在温度小于 400℃时的不重复性。这个反应曾被考虑用于集成电路的金属化，现在则已被钨薄膜所超过。

羰基钼的热分解也是一个普遍采用的反应

$$Mo(CO)_6 \longrightarrow Mo + 6CO \quad (11.2\text{-}46)$$

温度范围为 300～700℃，压力 133～101 325 Pa。反应在氢气炉中进行，以减小受 C 污染的可能性。如欲避免 C 和 O_2 的污染，沉积温度应高于 450℃。

CVD 钼可用于集成电路接触和门电路，及 Schottcky 接触的金属化，炮筒钢的抗冲蚀涂层，高红外反射系数的太阳能光热转换涂层，高功率激光器反光镜涂层，以及用于制备各种管材，棒材等。

10) Ni　Ni 涂层主要用电镀方法制备，但 CVD 方法也日益得到重视。最普通的方法是利用羰基镍的分解反应

$$Ni(CO)_4 \longrightarrow Ni + 4CO \quad (11.2\text{-}47)$$

此反应可在 150～200℃，压力高至 1 atm 的条件下进行，最佳温度为 180～200℃。在 200℃以上，碳倾向与和镍共沉积。可用硫化氢进行催化，反应进行温度可降至 100℃。沉积速率越低，所得的膜塑性越好。$Ni(CO)_4$ 是一种有毒气体，可用 CO 与细镍粉反应的方法制备，在常压下反应在 45～90℃（最佳温度 80℃）之间进行，实际反应分两步

$$Ni + O_2 \longrightarrow NiO_2 \quad (11.2\text{-}48)$$

$$NiO_2 + 6CO \longrightarrow Ni(CO)_4 + 2CO_2 \quad (11.2\text{-}49)$$

这就是 Ludwig Mond 在 1890 年首先提出所谓 Mond 反应。此反应至今仍应用于金属镍的提纯，羰基铁的制备与此相似，但反应温度要高一些。

镍也可以使用烷基化合物在 200℃下以下列反应制备

$$Ni(C_5H_5)_2 + H_2 \longrightarrow Ni + 2C_5H_6 \quad (11.2\text{-}50)$$

除此之外，还可以用激光 CVD 方法从羰基镍制备镍膜

CVD 镍膜可用于加工金属和塑料的模具和其它成形工具（特别是具有不规则形状表面和具有内表面的情况），高强度钢零件的表面强化（使用（$Ni(CO)_4$ 和 B_2H_6 的 Ni、B 共沉积），以及电子器件的接头。

11) Nb　Nb 通常采用氢还原它的氯化物的反应制备

$$NbCl_5 + 5/2H_2 \longrightarrow Nb + 5HCl \quad (11.2\text{-}51)$$

此反应在 900～1 300℃下完成，压力可至 1 atm。氯化物通常是采用原位加热氯化金属碎屑的方法制备（300℃）。

用氢在 1 200℃还原溴化物也是可行的

$$NbBr_3 + 5/2H_2 \longrightarrow Nb + 5HBr \quad (11.2\text{-}52)$$

如果使用石墨衬底，那么反应式（11.2-52）将可能产生碳化铌，残留在金属沉积之中。

Nb 很容易吸氢，因此在加热和冷却过程应在惰性气氛（如 Ar）中进行。

CVD Nb 用于核燃料的包复涂层，及用于化工过程的钢管和铜管的涂层。

12) Pt　Pt的卤化物是挥发性的，其分解温度太靠近蒸发温度，因此难以采用CVD的化学输运方法。但可以采用乙酰丙酮铂的分解来制备铂膜。羰基卤化物，特别是二羰基二氯化物是更加满意的前驱气体，CVD反应如下

$$Pt(OC)_2Cl_2 \longrightarrow Pt + 2CO + Cl_2 \quad (11.2\text{-}53)$$

反应温度为500～600℃，羰基化合物的分压为1 330～2 660 Pa。

也可用激光CVD方法，采用Pt（$CF_3COCHCOCF_3$）$_2$ 制备Pt膜。采用在常压下200～300℃的氢气气氛中分解$Pt(PF_3)_4$的方法也可以制备Pt膜。

CVD Pt膜可用于高温坩埚的涂层，燃料电池和汽车排气控制的催化剂，集成电路的欧姆接触和Schottky接触，及扩散屏障金属化等等。

13) Re　Re是熔点（3 180℃）仅次于钨的难熔金属，但比钨的脆性要小得多。铼的弹性模量很高，且直至熔点时仍保持其h.c.p结构。铼的加工硬化率很高，但退火状态的铼具有很好的延展性，可以弯曲，卷绕和轧制。在高温下，铼的抗拉强度明显高于其他难熔金属，直到2 000℃时仍然有相当高的强度。所以，使用传统冶金技术很难制备和加工，成本也非常之高。但铼可以很容易地用CVD方法得到。

通常可以采用铼的卤化物的氢还原法或热分解法来制备铼。铼原子可以具有从－1～＋7的所有价态，而＋7价是最强的化学键。铼的这种多价态的特点使铼可能有一系列不同价态的卤化物，至今至少已经识别出3种氟化物和6种氯化物。但从未发现过＋7价的卤化物。用氢还原氟化物的CVD化学反应如下

$$ReF6 + 3H_2 \longrightarrow Re + 6HF \quad (11.2\text{-}54)$$

沉积温度范围为500～900℃，最佳温度为700℃。温度较低时，氟化物将有可能残留在沉积物中。压力通常小于2 660 Pa。反应式（11.2-54）只不过一个简化的反应形式，实际上可能出现其他价态的氟化物（如ReF_4等）。可以通过在气流中添加少量H_2O的方法细化晶粒。

但用氢还原氯化物的方法并不常用，因为此时几乎无法避免气相形核的问题。

制备铼的另一CVD反应是利用铼的氯化物的热解

$$2ReCl_5 \longrightarrow 2Re + 5Cl_2 \quad (11.2\text{-}55)$$

沉积温度为1 000～1 250℃，在低压下（＜2 660 Pa）可以获得质量很好的沉积。利用反应式（11.2-55）可以制备延展性和纯度比式（11.2-54）更好的涂层，但沉积温度要高一些。铼的氯化物则是用金属铼在500～600℃的原位氯化方法制备的。

也可用羰基铼的热解制备铼

$$Re_2(CO)_{10} \longrightarrow 2Re + 10CO \quad (11.2\text{-}56)$$

反应温度为400～600℃，压力2.66×10^4 Pa。羰基铼在室温下是固体，因此在大于117℃的温度下气化。羰基铼在250℃时分解。利用这一反应用可在流态床内在球状物体上涂层。

CVD铼可用于高温炉加热体，加热舟、坩锅、管材和其他薄壁形状零件，扩散屏障接头金属化层及硅半导体器件的选择性沉积，和热电偶。

14) Ta　Ta是一种高熔点（2 996℃）的难熔金属，耐酸蚀，在纯净状态延展性较好，体心立方结构，密度16.65 g/cm^3，膨胀系数6.5×10^{-6}/℃，热导率0.54 W/（cm·K），电阻率12.45 $\mu\Omega\cdot$cm（25℃）。钽广泛地由CVD方法制备。

卤化物直接分解反应是可行的，但要求较高的反应温度。因此用氢还原卤化物是更好的选择。通常使用的氯化物，一般是在550℃时通过金属的氯化原位产生

$$Ta + 5/2Cl_2 \longrightarrow TaCl_5 \quad (11.2\text{-}57)$$

氢还原沉积反应在900～1 300℃的温度范围进行，压力大约为1 330 Pa左右。Ta与氢有很强的亲和力，因此应在惰性气氛中（如Ar）加热和冷却反应器。采用溴化物或碘化物的氢还原也是可行的，但应用不如氯化物那么普遍。

CVD钽主要用作薄膜电容器，抗腐蚀涂层，以及兵器制造。

15) Ti　Ti是一种高强度，低密度金属（4.54 g/cm^3），具有极为优异的抗腐蚀性能。常温下结构为六方（α-Ti），在880℃时转变为立方（β-Ti）。熔点1 660℃，线胀系数8.5×10^{-6}/℃，热导率0.21 W/（cm·K）（25℃），电阻率42 $\mu\Omega\cdot$cm（20℃）。

可用钛的碘化物或溴化物热分解的方法在1 200～1 500℃按下列反应沉积钛

$$TiI_4 \longrightarrow Ti + 4I \quad (11.2\text{-}58)$$

注：碘在反应温度下是单原子气体。

在工业上广泛应用镁还原法制备金属钛

$$TiCl_4 + 2Mg \longrightarrow Ti + 2MgCl_2 \quad (11.2\text{-}59)$$

此反应尽管涉及某些CVD反应机制，但还不能看成是可控制的CVD反应。可能的反应机制也许是$TiCl_4$气体与固相或熔融的Mg反应，以及和溶解在液相$MgCl_2$中的Mg的反应。

也可用氢还原氯化物的CVD反应沉积钛。反应中所用的$TiCl_4$在室温下是液态的，可用氢气作为载气输运到反应器，或用将HCl（用氢气尽量稀释）流经750～800℃的钛屑的办法原位合成

$$Ti + 4HCl \longrightarrow TiCl_4 + 2H_2 \quad (11.2\text{-}60)$$

Ti的沉积大都以低价化合物在本质上是惰性氢环境的歧化反应方式发生，尽管氢还原氯化物的反应也会发生。为了防止沉积钛膜的吸氢（有可能一直变成TiH_2），要求在冷却之前引入惰性气氛（如氩）。

Ti也可用金属有机化合物的热分解制备，但沉积膜中往往含有C，N_2，H_2等杂质。

CVD Ti可用于制作钛箔或薄壁钛制品，钢铁或其它材料的抗腐蚀涂层，以及钛铝金属间化合物。

16) W　W是体心立方结构金属，熔点极高（3 410℃），密度很大（19.3 g/cm^3），膨胀系数低（4.45×10^{-6}/℃），热导率高［1.73 W/（cm·K），20℃］，电阻率低（5.65 $\mu\Omega\cdot$cm）。抗腐蚀性好，但很容易氧化。由于含有杂质的原因，钨的塑性很差，很难用标准冶金工艺成形。但很容易采用CVD方法制备非常纯净而且塑性很好的金属，可用于许多用途。

钨通常可用氢还原卤化物的方法制备

$$WF_6 + 3H_2 \longrightarrow W + 6HF \quad (11.2\text{-}61)$$

此反应在800 K的$\Delta G^0 = -33$ kcal/mole，激活能为67 kJ/mole。沉积温度300～700℃，压力范围1330～101 325 Pa。在450℃以上，反应是扩散控制，与温度的敏感性不大。在较低温度下沉积（500℃）时可得到比高温（700℃）沉积晶粒更细，强度更高（83 MPa）的组织。

制备W的另一CVD反应是用硅还原六氟化钨

$$2WF_6 + 3Si \longrightarrow 2W + 3SiF_4 \quad (11.2\text{-}62)$$

此反应在800 K的$\Delta G^0 = -153$ kcal/Mole W，沉积温度为310～540℃，压力为133～2 660 Pa。上述反应常用来在硅片衬底上沉积钨，硅片本身成了CVD反应的硅源。反应实际上是受反应自身限制的，WF_6必须扩散穿过已经形成的W层才能和下面的硅衬底继续起反应，因此膜厚一般不超过1 μm。

钨的选择性沉积可以通过下列反应实现

$$WF_6 + 2SiH_4 \longrightarrow W + 2SiHF_3 + 3H_2 \quad (11.2\text{-}63)$$

$$WF_6 + 3/2\ SiH_4 \longrightarrow W + 3/2\ SiF_4 + 3H_2 \quad (11.2\text{-}64)$$



使用反应式（11.2-64）时受基片（W 或 SiO_2）的影响更小。

也可使用氢还原氯化物的方法沉积 W

$$WCl_6 + 3H_2 \longrightarrow W + 6HCl \quad (11.2\text{-}65)$$

反应在 800 K 的 $\Delta G = -108$ kcal/mol W，沉积温度 900～1 300℃，压力 2 000－2 660 Pa。利用这个反应可制备非常纯净的金属涂层，用于 X 射线靶的涂层和制备 W 结构零件。WCl_6 可用金属钨直接氯化的方法提供。

采用羰基钨的热解也可得到钨：

$$W(CO)_6 \longrightarrow W + 6CO \quad (11.2\text{-}66)$$

沉积温度 250～600℃，压力 2 660 Pa 以下。为减小碳夹杂的倾向，可将羰基钨尽量稀释（1∶100），此时可得到高纯度的沉积。反应式（11.2-66）进行的温度较低，被考虑用在硅或Ⅲ－Ⅴ族半导体衬底上。

除上述热 CVD 外，也可采用等离子体 CVD 和激光 CVD 沉积。

CVD 钨可用于下列用途：

代替铝用作集成电路的金属化；集成电路硅和铝之间的扩散屏障层；热阴极（和钍共沉积）；X 射线靶的涂层（和铼共沉积）；制备薄壁形状的管，坩锅和板材；制备高温炉的隔热屏；薄壁空心钨球；太阳能采集板的选择性吸收涂层；兵器。

（2）金属间化合物薄膜

高温有序金属间化合物研究近年来已获得很大进展，NiAl，Ni_3Al，TiAl，Ti_3Al，Fe_3Al，Ti-Al-Nb 等的室温塑性已经得到显著改善，有可能在将来用于航空航天和其他需要高比强度和高温力学性能的场合。某些金属间化合物也可用 CVD 方法制备。

1）Ti-Al 金属间化合物　技术上重要的 Ti-Al 金属间化合物有 TiAl 和 Ti_3Al。Ti_3Al 属六方结构，熔点 1 600℃，密度 4.20 g/cm³。TiAl 属正方结构，熔点 1 445℃，密度 3.91 g/cm³。由于在高温下可形成致密氧化铝膜，抗氧化性能十分良好。Ti-Al 金属间化合物在航空航天技术中有重要的应用前景。

Ti-Al 金属间化合物可以采用 CVD 工艺从 Ti 和 Al 的氯化物制备：

反应（1）：$3HCl + Al \longrightarrow AlCl_3 + 3/2H_2$　（11.2-67）

反应（2）：$HCl + AlCl_3 + Ti \longrightarrow TiCl_3 + AlCl + 1/2H_2$　（11.2-68）

反应（3）：$3AlCl \longrightarrow AlCl_3 + 2Al$　（11.2-69）

反应（4）：$Ti + Al \longrightarrow TiAl$　（11.2-70）

反应（5）：$3Ti + Al \longrightarrow Ti_3Al$　（11.2-71）

2）Fe-Ni　可采用铁和镍的羰基化合物的共分解制取 Fe-Ni 金属间化合物：

$$xFe(CO)_5 + yNi(CO)_4 \longrightarrow Fe_xNi_y + (5x+4y)CO \quad (11.2\text{-}72)$$

3）Ni-Cr 金属间化合物　Ni-Cr 金属间化合物可用在氢气氛中 $CrCl_2$ 与 Ni 表面反应的方法制备：

$$xNi + yCrCl_2 + yH_2 \longrightarrow Ni_xCr_y + 2yHCl \quad (11.2\text{-}73)$$

4）W-Th 金属间化合物　W-Th 金属间化合物可用作高频、高功率器件的长寿命热阴极发射体。可用氟化钨和钍的金属有机化合物（Th（$C_{10}H_{10}F_7O_2$）$_4$），通过在 800℃ 和 133～1.33×10⁴ Pa 压力下进行的共沉积反应制备。

5）Nb-Ge 金属间化合物　Nb_3Ge 是一种超导体，超导转变温度为 20 K。可用氯化物共还原沉积的 CVD 方法制备

$$3NbCl_5 + GeCl_4 + 19/2H_2 \longrightarrow Nb_3Ge + 19HCl \quad (11.2\text{-}74)$$

氯化物采用原位氯化的方法提供，反应温度为 900℃。

5.2 非金属薄膜

非金属材料，包括硼和碳（石墨、无定型碳和金刚石）等可以采用 CVD 的方法制备。硅也是一种非金属元素，锗是类金属元素，硅和锗以及Ⅲ-Ⅴ和Ⅱ-Ⅵ族化合物半导体的 CVD 已在前面介绍。下面将介绍硼和碳（包括石墨和无定型碳）的 CVD 方法及应用，金刚石的 CVD 将在后面作专门讨论。

（1）硼

硼（B）是一种轻元素，密度 2.34 g/cm³，六方结构，熔点很高（2 080℃），膨胀系数 8.3×10^{-6}/℃，热导率 0.27 W/cm·℃（20℃），电阻率 1.8×10^{12} μΩ·cm，弹性模量 480 GPa，维氏硬度 25.3 GPa。硼性质硬而脆，抗腐蚀性很好。硼的中子吸收截面很高，且不存在长寿命衰变产物，也不产生二次高能放射性物质，因此是一种重要的核材料。用 CVD 方法可以以涂层和纤维的形式制备硼。

氢还原氯化物是制备硼的主要 CVD 方法，化学反应如下

$$2BCl_3 + 3H_2 \longrightarrow 2B + 6HCl \quad (11.2\text{-}75)$$

沉积温度范围为 900～1 300℃，压力可至 101 325 Pa。此反应用于工业规模硼纤维的制造。

文献报道可用溴化物的热分解反应制备硼

$$2BBr_3 \longrightarrow 2B + 3Br_2 \quad (11.2\text{-}76)$$

沉积温度 1 000～1 500℃，压力 133 Pa。

B 也可用二硼烷的热分解反应制备，温度范围仅为 400～900℃，压力可至 101 325 Pa

$$B_2H_6 \longrightarrow 2B + 3H_2 \quad (11.2\text{-}77)$$

除热 CVD 反应外，还可用等离子体 CVD 方法制备硼。

CVD 硼的主要应用为：钨芯或碳芯硼纤维的生产，聚变堆第一壁涂层，以及硅半导体薄膜的掺杂剂。

（2）石墨

碳存在好几种同素异构形式，包括石墨、无定型碳（amorphous carbon）、金刚石（diamond）、Lonsdaleit（在陨石中发现），以及最近发现的 Fullerenes（富勒烯，包括由 60 个碳原子组成的 C_{60} 和 70 个碳原子组成的 C_{70}）和纳米碳管（carbon nano－tube）。这些形式的碳可能同时出现，如在 DLC（类金刚石碳膜）中就同时存在金刚石的 sp^3 和石墨的 sp^2 结构，而在金刚石膜（diamond film）中也存在石墨或非金刚石碳杂质。

石墨属六方结构，密度 2.10～2.24 g/cm³，基面之间的距离（0.235 nm）比基面内碳原子的间距（0.142 nm）大得多，因此石墨晶体显示很强的各向异性。石墨在 *ab* 方向上的膨胀系数很低（1×10^{-6}/℃），而在 *c* 方向上的膨胀系数很高（15×10^{-6}/℃）。热导率在 *ab* 方向很高［1.90 W/（cm·℃）］，在 *c* 方向很低（0.01 W/cm·℃）。在 20℃时的电阻率在 *ab* 方向为 5 μΩ·cm，在 C 方向为 3 Ω·cm。石墨弹性模量为 28～31 GPa，挠曲强度 80～170 MPa，拉伸强度 110 MPa。石墨在 3 600℃升华，在此温度之前能一直保持其强度不变。石墨能经受热振，在几乎各种环境中都是惰性的，但在 500℃以上容易氧化。

石墨的 CVD 相当简单，是用碳氢化合物的热分解反应制备的，如

$$CH_4 \longrightarrow C + 2H_2 \quad (11.2\text{-}78)$$

热解温度 1 100℃，压力可从几百 Pa 到 101 325 Pa。

除甲烷外，也可用乙炔（C_2H_2），热解温度 300～750℃，压力 101 325 Pa 以下。丙烷（C_3H_8）也可用作沉积石墨的前驱气体，热解温度 1 000～1 400℃，压力 1×10⁴ Pa。

此外，还可用等离子体 CVD 方法，在丙烷－氩或甲烷－氩气氛的 RF 等离子体中沉积，温度 300～500℃，压力

1 330 Pa 左右。

用 CVD 方法制备的石墨通常含有大量的晶体缺陷，性质一般说来与石墨相似但在 c 方向的键要弱一些。通常把 CVD 石墨称为热解石墨（pyrolysis graphite）。

CVD 石墨可用于：液相外延的石墨舟和坩锅；分子束外延的石墨舟；等离子体刻蚀的电极；Ⅲ-Ⅴ族化合物半导体气相外延的反应皿；高温炉的加热元件；聚变堆的涂层；核燃料涂层；C-C 复合材料的 CVD 渗透（用于再入大气层的防护罩、火箭喷嘴及其他航天构件）；飞机刹车盘；碳纤维；生物医学制品，如心脏瓣膜，人体植入器官等。

（3）硅

硅（Si）的晶体结构与金刚石相同，属面心立方，其性质与晶体取向有关。硅单晶的性质为：点阵常数 0.543 07 nm，密度 2.329 g/cm^3，熔点 1 414℃，热导率 150 W/（m·K），热膨胀系数 3×10^{-6}/℃，比热容 10.58 J/（mol·K），电阻率 3×10^8 Ω·m，带隙宽度 1.12 eV，饱和迁移速度 1.0×10^7 cm/s，电子迁移率1 500 cm/（V.s），空隙迁移率450 cm/（V.s），破坏场强 1×10^5 V/cm，介电常数 11.8，最高节点温度 250℃。硅的半导体性质可通过掺杂硼，磷，或砷加以改变。硅的化学性质较不活拨，但易受卤素元素和稀碱溶液浸蚀。硅具有优良的红外透过性能。

采用 CVD 工艺可以制备单晶（外延）硅，多晶硅或非晶硅薄膜。

1）硅外延沉积　硅外延膜具有优良的半导体性质，但仅限于高温沉积，沉积温度一般高于 1 000℃。通常采用硅的氯化物（如 $SiCl_4$，$SiCl_3H$，$SiCl_2H_2$）作为前驱体，以下列反应制取硅外延膜：

反应式（1）　$SiCl_4 + 2H_2 \longrightarrow Si + 4HCl$　（11.2-79）

（在硅单晶衬底上沉积，温度：1150～1 200℃）

反应式（2）　$SiCl_3H + H_2 \longrightarrow Si + 3HCl$　（11.2-80）

（在硅单晶衬底上沉积，温度：1080～1 130℃）

反应式（3）　$SiCl_2H_2 \longrightarrow Si + 2HCl$　（11.2-81）

（在氢气气氛中沉积，单晶硅衬底，温度：1030～1070℃）

反应式（1），（2）和（3）通常在常压下进行，沉积膜厚可至 100 μm。上述反应在生产中得到广泛应用，这些反应是可逆的，因为反应生成的 HCl 又会促进对生长中的硅表面缺陷的刻蚀（表面缺陷位置自由能较高）。

随着硅片上器件密度的不断增加，自动掺杂和互扩散问题日益尖锐。由于上述反应的温度太高，因此激发了寻求在更低温度进行硅外延的努力。近年来已经取得的一些实验研究进展如下：

① 采用硅烷在低压［（1～15）×0.133 322 Pa］下在 750～800℃和采用等离子体 CVD 在 600～800℃得到了硅外延膜；

② 以二硅烷（Si_2H_6）为前驱体，在射频加热反应器中在 850℃外延；

③ 用钨丝卤素灯阵列快速加热方法在 600～900℃外延；

④ 采用 CO_2 激光在 700℃外延；

⑤ 等离子体增强 CVD 沉积，详见后述；

⑥ 采用硅烷在高真空下沉积。

2）多晶硅（polysilicon）　多晶硅广泛用于半导体器件制作，通常采用在低压（大约 133.322 Pa）分解硅烷的方法以下式制取：

反应式(4)　$SiH_4 \longrightarrow Si + 2H_2$　（11.2-82）

此反应是可逆的，温度较高时是外延沉积，在 610～630℃可获得多晶硅，这个温度范围与硅的晶态－非晶态转变温度接近。

上述反应也曾用于在 1000～1040℃沉积硅外延膜，但是沉积薄膜质量一般来说不太理想，因此再没有人将此反应用于外延。但是，如果采用电子回旋共振（ECR，electron cyclotron resonance）等离子体增强反应，那么在 500℃以下可得到高质量的硅外延膜。

3）非晶硅（amorphous silicon）　通常采用反应式（4）在 560℃在低压（大约 133.322 Pa）下沉积非晶硅。也经常使用氦 RF 等离子体 CVD，特别是在太阳能光伏器件的生产中是如此。

4）电子级硅（Electron Grade Silicon，EGS）　生产电子级硅的第一步将杂质级粉化，再与无水盐酸反应，生成三氯硅烷〔$HSiCl_3$〕。此反应是采用催化剂在大约 300℃下在流态床中进行的。与此同时，杂质级硅中的杂质也发生反应生产相应的氯化物。所生产的氯化物在室温下是液体（除二氯化矾和二氯化铁外），它们溶于三氯硅烷，因此随后可用分馏的方法去除。

第二步是用氢还原三氯硅烷［反应式（2）］。最终产物是直径可达 200 mm，长达数米的多晶硅棒。这样生产的 EGS 材料非常纯净，碳含量小于 2×10^{-6}，硼和残留施主杂质仅为几个 10^{-8}。所生产的 EGS 棒料可采用 Czochralski 法拉制成大尺寸单晶硅，最后切割成硅片，抛光后供半导体器件生产使用。

5）CVD 硅的应用　CVD 硅主要应用于集成电路和其他半导体器件：

① 外延硅。数字双极 IC's、线性数字 MOS（metal-on-silicon）器件、分离线性数字 MOS 器件、CMOS 器件；

② 多晶硅。门电极、互联导体、电阻和发射体的接触、热传感器和机械（力）传感器、光伏电池；

③ 非晶硅。光伏器件、光导鼓。

硅也可和锗合金化（Si_xGe_{1-x}）后用于诸如异质结双极晶体管和光发射体。

（4）锗

锗（Ge）在 20 世纪 50 年代半导体材料技术发展初期就已得到应用。但是由于它的带隙宽度很小，导致节点漏电流很高，因此，现已在很大程度上被硅所取代。锗是一种具有半导体特性的脆性类金属元素。面心立方（与金刚石相同），点阵常数 0.565 74 nm，熔点 936℃，密度 5.323 g/cm^3，热导率 0.60 W/（cm·K），热膨胀系数 0～100×10^6/℃，比热容 0.31 J/（g·K），电阻率 4～40，带隙宽度 0.66 eV，电子迁移率3 800 cm/V·s，空隙迁移率 1 800 cm/V·s，硬度 7.8 GPa，挠曲强度 89.6 MPa，弹性摸量 102.3 GPa，泊松比 0.28，最高工作温度 100℃（硅器件 150℃）。

1）CVD 反应　可按如下反应式在 600～900℃用氢还原锗的氯化物制备单晶锗：

反应式（1）　$GeCl_4 + 2H_2 \longrightarrow Ge + 4HCl$　（11.2-83）

目前则主要通过锗烷在常压下于 600～900℃的分解反应制备：

反应式（2）　$GeH_4 \longrightarrow Ge + 2H_2$　（11.2-84）

通过反应式（2）可在低压（<133.322 Pa）下在 350～400℃获得多晶锗。在更低温度（<330℃）和适中压力（20～50）×133.322 Pa）下，得到非晶锗沉积。通过反应式（2），采用等离子体 CVD 可在 450℃，采用激光 CVD 可在 340℃沉积锗。

采用金属有机化合物前驱体，如四丙基锗（tetrapropyl germanium，Ge（C_3H_7）$_4$）和四丙烯基锗（tetraallyl germanium，Ge（C_3H_5）$_4$），以氦或氢为稀释气体，可在 575～700℃下沉积锗。

2）应用　锗的主要应用是制备 GeSi 合金。GeSi 晶体管在 60 GHz 工作频率下可在低至 1.5 V 的电压下工作。其他应用有：在硅上沉积锗膜制备带隙宽度可调整的异质结结构；光伏转换；光探测器。此外锗也是一种重要的红外光学材料，作为红外光学窗口和透镜广泛应用于各种军事和民用光



学系统。

5.3 陶瓷薄膜

陶瓷材料含义极为广泛，包含诸如氧化物、硼化物、碳化物、氮化物、硅化物及Ⅵ族元素化合物（硫化物、硒化物、碲化物）等。下面仅简单介绍若干在技术上重要的陶瓷材料的 CVD 工艺。

（1）硼化物（borides）

硼可与过渡族金属形成稳定的硼化物。其中熔点较高的是与ⅣA，ⅤA，和ⅥA（熔点稍低）族元素形成的化合物。硼化物的晶体结构是由硼原子的结构特点所决定的，很明显地有利于获得类似金属的性质，如高导电性，高热导率及高硬度。硼化物的化学稳定性，以ⅣA 至ⅥA 族次序逐渐下降。因此，最稳定的硼化物是 TiB_2、ZrB_2 和 HfB_2。重要硼化物的性质可见表 11.2-27。

表 11.2-27 硼化物的性质

硼化物	密度 /g·cm⁻³	熔点 /℃	硬度 /GPa	电阻率 /μΩ·cm	热导率 /W·(cm·K)⁻¹	热胀系数 (300～1 000℃) /10⁻⁶·K⁻¹
HfB_2	11.20	3 250	2 900	10～12		6.3～6.8
MoB_5	7.48	2 100	2 350	18～40		
NbB_2	7.21	3 050	2 200	12～65	0.17	5.5～9.2
TaB_2	12.60	3 200	2 500	14～68	0.11	5.8～7.1
TiB_2	4.52	2 980	3 370	9～15	0.25	6.6～8.6
W_2B_5	13.10	2 300	2 660	21～56		
ZrB_2	6.09	3 040	2 300	7～10	0.25	6.6～6.8

表 11.2-27 中所有的硼化物都可以用 CVD 反应制备。

1）渗硼（boriding） 材料的渗硼（硼化）处理十分简单，只需将一层硼沉积在金属表面，然后再进行热处理就行了。硼可以通过氯化物的氢还原或二硼烷的热解沉积。在热处理过程中，硼化物通过硼的间隙扩散形成。硼原子扩散的速率以Ⅳa 族到Ⅵa 族的顺序增加，所形成的硼化物的稳定性却随扩散速率的增加而下降。因此最稳定的Ⅳ a 族硼化物（TiB_2，ZrB_2，HfB_2）形成的速率最慢。CVD 方式形成在 Ti 上渗硼比较困难，因为 Ti 易受 HCl 腐蚀，且硼在 Ti 中扩散缓慢。钢铁材料的渗硼是一种已得到广泛应用的热处理方法，为避免 HCl 腐蚀衬底，应用大量氢将 BCl_3 稀释，钢铁材料渗硼时在表面得到铁的硼化物。

2）硼化物的直接沉积 和渗硼不同，直接沉积硼化物时并不需要硼与衬底材料的化学反应形成硼化物，硼和金属都以气体形式供应。

① Ⅳa 族元素的硼化物。TiB_2，ZrB_2，HfB_2 均很容易以氢还原氯化物的方法制备，典型 CVD 反应为

$$TiCl_4 + 2BCl_3 + 5H_2 \longrightarrow TiB_2 + 10HCl \qquad (11.2\text{-}85)$$

ZrB_2 与 HB_2 可用类似的反应制备。这些反应进行的温度范围为 800～1 100℃，压力从几百 Pa 到 101 325 Pa。

除此之外，也可用二硼烷作为硼源沉积硼化物，典型 CVD 反应为

$$TiCl_4 + B_2H_6 \longrightarrow TB_2 + 4HCl + H_2 \qquad (11.2\text{-}86)$$

此反应进行的温度范围比式（11.2-85）低（600～1 000℃），但在 600℃以下游离态硼会进入沉积层中。ZrB_2 可用类似反应制备。

② ⅤA 族元素的硼化物。ⅤA 族元素硼化物（TaB_2，NbB_2）的沉积比ⅣA 族硼化物要困难一些，在沉积时难于避免游离态硼的存在。但采用溴化物在高温（1 500℃）和低压条件下的共还原反应，或通过氯化物的共还原反应（此时气体混合物在进入反应室之前应预热到 700～800℃）可以得到纯净的硼化物沉积。使用二硼烷作为硼源也可避免游离态硼的出现，在 500～970℃可得到纯净的 TaB_2。

③ Ⅵa 族元素的硼化物。和Ⅴa 族硼化物一样，沉积时很难避免游离硼的混入。W_2B_5 和 Mo_2B_5 都可以在非常高的温度区域用氢还原溴化物来获得。渗硼似乎是以薄膜形式制备Ⅵa 族硼化物的更为有效的方法。除热 CVD 外，采用混合的氯化物，通过在 480～650℃的辉光放电（等离子体 CVD）也可制备 TiB_2。

3）应用 TiB_2 涂层有可能用于硬质合金工具和其他摩擦、磨损应用（泵、阀门等）的场合；ZrB_2 可用于太阳能的吸收涂层；TiB_2 还可用于铝工业生产的电解阳极涂层。TiB_2 极耐熔融铝的浸湿，且很容易被熔融铝湿润，保证良好的电接触。

（2）碳化物（carbides）

可用 CVD 反应制备的碳化物包括难熔金属碳化物和两个重要的非金属碳化物（碳化硼和碳化硅）。碳化物性质极硬，耐磨损，熔点很高，热稳定性和耐蚀性很好（不抗氧化）。碳化物的成分一般可在很宽的范围内变化，因此性能的变化范围也很广。许多碳化物，如 B_4C、SiC、TiC、WC 是重要的工业原料，有十分广泛的用途。

难熔金属碳化物包括ⅣA、ⅤA、ⅥA 族及第四、第五和第六周期的 9 个过渡元素。这些碳化物的结构随着所属的族数的增大而更加复杂。ⅣA 族元素碳化物是简单的立方结构。对于ⅤA 族，碳化物 M_2C 较复杂且具有狭窄的成分变化范围。而ⅥA 族碳化物结构更加复杂。难熔金属碳化物的 CVD 工艺存在的一个普遍的问题是在沉积过程中易受氧的污染。碳化物可以溶解大量的氧并替代碳。特别是当晶格贫碳时更是如此。为了避免氧的影响，应保证在 CVD 系统中不含氧。同样，氢在有缺陷的碳化物中也能大量溶解，由于多数 CVD 系统都是在氢气气氛中进行的，因此碳化物中含大量的氢是可能的。必要时，可采用真空退火的方法去除碳化物中的氢。CVD 碳化物成分均匀性可能是一个难题，必须很仔细地控制其化学计量成分。

常见碳化物的性质、制备方法、及应用见表 11.2-28。

（3）氮化物（nitrides）

通常用 CVD 方法制备的氮化物包括难熔金属氮化物和非金属氮化物（BN 和 Si_3N_4）。这两个非金属氮化物性质非常独特，他们的研究开发进展很快，CVD 在其中起了十分重要的作用。

在大多数形成氮化物的 CVD 反应中，使用 NH_3，而不是 N_2 作为 N 源。其原因是 NH_3 的分解能比较有利。N_2 的分解能为 227 kcal/mol。欲分解 NH_3，要求按下列步骤：

$$NH_3 \rightarrow NH_2 - H \ [462\ kJ/mol\ (110\ kcal/mol)]$$
$$NH_2 \rightarrow NH - H \ [378\ kJ/mol\ (90\ kcal/mol)]$$
$$NH \rightarrow N - H \ [331.8\ kJ/mol\ (79\ kcal/mol)] \qquad (11.2\text{-}87)$$

尽管总能量超过 N_2 的分解能，但每一步骤所需要的能量都小得多，因此从动力学来讲 NH_3 分解更为有利。

表 11.2-29 给出了常见氮化物的性质和制备方法

（4）氧化物（oxides）

氧化物是陶瓷中数量最多的一类材料，特点是化学稳定性强，抗高温和抗氧化性好。大多数氧化物都具有很强的离子键特性，因此大都表现出离子晶体的特征，即在纯净时的光学透明性，高电阻率，低热导率，抗磁性及化学稳定性。但也存在十分明显的例外情况，例如锡和铟的氧化物是导电的。而铍的氧化物有很高的热导率。

氧化物的数量非常之多，因为大多数金属元素都可以和氧形成稳定的化合物，而混合氧化物他（多元化合物）就更不可胜数。如此之多的氧化物，迄今为止很多都还没有用 CVD 的方法研究过。在这个领域，CVD 研究落后于其他陶瓷材料，特别是在光学应用领域，直到最近仍大都采用蒸发和溅射等 PVD 的方法。但形势正在发生变化，CVD 正在迅



速成为氧化物沉积的一个重要工艺。

表 11.2-30 给出了常见氧化物的性质和 CVD 工艺。

除表 11.2-30 中所列的氧化物外，不少在技术上有重要应用意义的氧化物也可用 CVD 的方法合成。

(5) 复合氧化物和玻璃 (mixed oxides and glasses)

很多复合氧化物都可以用 CVD 的方法制备，下面简要叙述几种重要的化合物。

1) 钛酸盐

①PZT（锆钛酸铅）和 PLZT（镧锆钛酸铅）。PZT 和 PLZT 是一类具有特殊铁电，光学和电学性能的材料，用于光电和压电器件。正研究可用于热压烧结的 CVD 粉末材料。

②PT（钛酸铅）。PT 是一种具有反常热电和压电性质的晶体材料。可以用乙醇钛和铅蒸气的 MOCVD 方法制备。

③$SrTiO_3$。$SrTiO_3$ 晶体具有很高的介电常数（$\varepsilon = 12$）和很高的折射率，在光电子应用中可能有很好的前景。可用异丙醇钛和 β 二酮基锶的复合物 MOCVD 方法制备。

2) 尖晶石（$MgAl_2O_4$） 可用 Mg 和 Al 这两种金属的氯化物和 CO_2 及 H_2 在 950℃下以下列反应制备

$$MgCl_2 + 2AlCl_2 + 4CO_2 + 3H_2 \longrightarrow MgO.Al_2O_3 + 4CO + 6HCl \quad (11.2\text{-}88)$$

3) 玻璃（glasses） 在半导体器件工艺中广泛应用的 PSG（磷酸盐玻璃）和 BPSG（硼磷酸盐玻璃）是用 CVD 工艺制备的，所用的 CVD 反应和具体应用见表 11.2-17。表中所列的反应多是可以在常压或低压下进行的热分解反应，如采用等离子体 CVD，可以在很低的温度下沉积。

(6) 氧化物超导体（oxide superconductor）

镱钡氧铜超导材料，$YBa_2Cu_3O_7$ 可以用混合卤化物，如 YCl_3，$BaCl_2$，$CuCl_2$ 和作为氧源的 O_2，及 H_2O 沉积，反应温度为 870～910℃。也可以采用 MOCVD 方法，用镱、钡、铜的乙酰丙酮盐混合物，在 665 Pa 的压力，于 825℃下沉积。

(7) 硅化物（silicides）

硅化物由于具有耐高温和高电阻率特性，是一类非常有用的陶瓷材料。硅化学性质活泼，可与大多数金属元素形成化合物，且往往可以形成不止一种化合物，因此硅化物的数量很大。在技术上最重要的是硅与难熔金属 W、Mo、Ti、Ta、V、Zr 等形成的硅化物。

1) 渗硅 渗硅是一种比较陈旧的形成硅化物的 CVD 工艺，其目的是为难熔金属提供抗氧化和抗腐蚀性能。渗硅时用 W、Mo 等难熔金属衬底作为金属源，以 CVD 置换反应或还原反应在金属衬底上沉积硅，再通过硅在金属衬底内的扩散而形成硅化物。典型的 CVD 反应为

$$2SiCl_4 + Mo + 2H_2 \longrightarrow MoSi_2 + 4HCl \quad (11.2\text{-}89)$$

沉积温度 1 200℃，通常最外层为 $MoSi_2$，中间层为 MoSi。这种渗硅方法难于控制，且常常造成内应力和界面空隙，引起结合力的下降。因此从气相直接形成硅化物的 CVD 方法是更好的选择。

2) 直接沉积硅化物 常见硅化物的性质、CVD 反应和应用见表 11.2-31。

表 11.2-28 常见碳化物的性质和制备方法

碳化物	晶体结构	熔点 /℃	密度 /g·cm⁻³	线胀系数 /10⁻⁶K⁻¹	硬度 /GPa	电阻率 (20℃) /μΩ·cm	热导率 (20℃) /W·(cm·K)⁻¹	CVD 反应	应用例子
B_4C	菱方	2 450	2.51	4.5	50	5×10^6	0.35	$4BCl_3 + CH_4 + 4H_2 \longrightarrow B_4C + 12HCl$ $4BCL_3 + CH_3Cl + 5H_2 \longrightarrow B_4C + 13HCl$ $4BCl_3 + CCl_4 + 8H_2 \longrightarrow B_4C + 16HCl$ $2B_2H_6 + CH_4 \longrightarrow B_4C + 8H_2$	陶瓷基复合材料；喷嘴涂层；砂轮修整笔；核反应堆中子控制棒涂层；中子屏蔽涂层
Cr_7C_3	三斜	1 782	6.9	10		84	0.11	金属氯化物和碳氢化合物在 1000℃下反应 $Cr[(C_6H_5)C_3H_7]_2$在 300～550℃的分解反应	抗腐蚀、耐磨损涂层 工具钢涂层的中间层
HfC	fcc	3 890	12.6	6.6	29	50	0.08	$HfCl_4 + CH_4 \longrightarrow HfC + 4HCl$ $HfCl_4 + CH_3Cl + H_2 \longrightarrow HfC + 5HCl$	碳-碳复合材料抗氧化涂层 HfC 晶须 高温合金涂层
NbC	fcc	3 500	7.1	6.0	24	60～150	0.14	$Nb + CH_4 \longrightarrow NbC + 2H_2$ $NbCl_5 + CCl_4 + 9/2H_2 \longrightarrow NbC + 9HCl$	含铌钢的硬质保护涂层 超导应用中的氧碳化物
β-SiC	闪锌矿结构	2 700	3.21	3.9	28	10～100 Ω·cm	1.25	$SiCH_3Cl_3 \longrightarrow SiC + 3HCl$ $SiH_4 + C_3H_8 \longrightarrow 3SiC + 10H_2$ $6SiH_4 + C_6H_6 \longrightarrow 6SiC + 15H_2$	硅外延沉积感应体涂层和加热元件 聚变堆和核废料容器涂层 高温半导体器件 陶瓷热管涂层 辐射探测器（非晶 SiC） 陶瓷基复合材料 碳－碳复合材料抗氧化涂层 纤维和晶须
TaC	fcc	3 880	7.1	5.5	24	40～175	0.22	$Ta + CH_4 \longrightarrow TaC + 2H_2$ $TaCl_4 + CH_3Cl + H_2 \longrightarrow TaC + 5HCl$	金属钽的硬质保护涂层
TiC	fcc	3 250		7.6	32	60～250	0.17	$TiCl_4 + CH_4 \longrightarrow TiC + 4HCl$ $TiCl_4 + C + 2H_2 \longrightarrow TiC + 4HCl$ MOCVD（700℃）	硬质合金切削工具涂层 滚珠轴承涂层 挤压模和喷枪嘴涂层
Ti(C,N)								$TiCl_4 + xCH_4 + 1/2(1-x)N_2 + 2(1-x)H_2 \longrightarrow TiC_xN_{1-x} + 4HCl$ $TiCl_4 + CH_3CN + 5/2H_2 \longrightarrow TiCN + CH_4 + 4HCl$	化工用泵轴，轴套，进给螺栓涂层 塑料模具涂层
α-WC β-WC	六方 fcc	2 700	15.8	4.5	18	17	0.28	$WCl_6 + CH_4 + H_2 \longrightarrow WC + 6HCl$ $WF_6 + CH_3OH + 2H_2 \longrightarrow WC + 6HF + H_2O$ $W(CO)_6 \longrightarrow W + 6CO$	WC 粉末 超细孔隙碳的涂层（催化剂）
ZrC	fcc	3 450	6.57	6.0	20	57～75	0.20	$ZrBr_4 + CH_4 \longrightarrow ZrC + 4HBr$	核燃料球涂层

表 11.2-29 常见氮化物的性质和制备方法

氮化物	晶体结构	熔点 /℃	密度 /g·cm^{-3}	线胀系数 /10^{-6}K^{-1}	硬度 /GPa	电阻率（20℃）/μΩ·cm	热导率（20℃）/W·(cm·K)$^{-1}$	CVD 反应	应用例子
AlN	六方	2 400 升华	3.28	4.3	12.25	$>10^{14}$ Ω·cm	3.2	$AlCl_3 + NH_3 \longrightarrow AlN + 3HCl$ $AlBr_3 + NH_3 \longrightarrow AlN + 3HBr$ $Al(CH_3)_3 + NH_3 \longrightarrow AlN + 3CH_4$	电子器件的散热衬底和封装材料 钝化膜和介电膜 高频声学器件（铁电）
BN c－BN	六方 fcc	3 000	2.25	1.2	很软 约 60	10^{20}		$BCl_3 + NH_3 \longrightarrow BN + 3HCl$ $BF_3 + NH_3 \longrightarrow c-BN + 3HF$ （ECRplasma，1 100－1 200℃） $B_2H_6 + 2NH_3 + 6F_2 \longrightarrow 2BN + 12HF$ $B_3H_3N_3 \longrightarrow 3BN + 3/2H_2$ $B(C_2H_5)_3 + NH_3 \longrightarrow BN +$ 碳氢化合物	微电子器件的钝化膜 集成电路的钠屏蔽层 X－射线光刻掩膜 高温坩锅和烧舟 电磁波窗口
HfN	fcc	3 310	13.8	6.9	21	10	0.022	$2HfCl_4 + N_2 + 4H_2 \longrightarrow 2HfN + 8HCl$	切削工具涂层 摩擦磨损和抗腐蚀涂层 微电子器件扩散屏障
NbN	fcc	2 330	8.3	10	14	200	0.04	$NbCl_4 + NH_3 + 3/2H_2 \longrightarrow NbN + 4HCl$ MOCVD	潜在的超导材料涂层
$Si_3N_4$①	六方	1 900	3.18	2.5		10^{14} Ω·cm	0.45	1）$3SiCl_4 + 4NH_3 \longrightarrow Si_3N_4 + 12HCl$ 2）$3SiH_2Cl_2 + 4NH_3 \longrightarrow Si_3N_4 + 12HCl$ 3）$3SiH_4 + 4NH_3 \longrightarrow Si_3N_4 + 12H_2$ 4）$3SiH_4 + 2N_2 \longrightarrow Si_3N_4 + 6H_2$	用于制备高强度陶瓷结构件的粉末原料 硅单晶工艺的坩锅 半导体工艺中的钝化膜、扩散屏障膜，及各种掩膜 高温燃气轮机叶片 内燃机结构零件 高强度晶须
TiN	fcc	2 950	5.4	9.5	210	135	0.33	$TiCl_4 + 1/2N_2 + 2H_2 \longrightarrow TiN + 4HCl$ $TiCl_4 + NH_3 + 1/2H_2 \longrightarrow TiN + 4HCl$	WC-Co 硬质合金抗摩擦，磨损涂层（以单一涂层和复合涂层形式） 工具钢钻头涂层 半导体器件扩散屏障层

① 氮化硅有两种结构形式，$\alpha-Si_3N_4$ 和 $\beta-Si_3N_4$，同为六方晶系，后者是高温相，转变温度在 1 600℃。

注：方程 1）2）3）都使用了 NH_3，因此沉积膜中可能含有大量的氢，特别是在较低沉积温度和使用等离子体的情况下更是如此（如方程 3））。方程 4）采用 N_2 作为原料气代替氨，但 N_2 比 NH_3 更难离解，这样沉积速率很慢。采用等离子体激发或使用 ECR（电子回旋共振）部分地克服沉积速率地的弱点。

表 11.2-30 常见氧化物的性质和制备方法

氧化物	晶体结构	熔点 /℃	密度 /g·cm^{-3}	线胀系数 /10^{-6}K^{-1}	硬度 /GPa	电阻率（20℃）/Ω·cm	折射率	CVD 反应	应用例子
Al_2O_3	菱方	2 015	3.9	8.3	19.1	10^{16}	1.75	$2AlCl_3 + 3H_2 + 3CO_2 \longrightarrow Al_2O_3 + 3CO + 6HCl$ MOCVD	硬质合金工具涂层（作为 TiC 和 TiN 的打底层） 等离子喷涂氧化物涂层的封闭层[258] 半导体器件工艺用薄膜
Cr_2O_3	六方	2 265	5.21	9.0		1.3×10^{3}	2.55	$Cr(C_5H_7O_2)_3$ 的分解 Cr 羰基化合物的分解	耐腐蚀、抗冲蚀涂层的中间层
HfO_2	单斜 正方 （>1 615）		10.0	9.4	15	10^{9}		$HfCl_4 + 2CO_2 + 2H_2 \longrightarrow HfO_2 + 2CO + 4HCl$ MOCVD	半导体器件的扩散屏障层 抗氧化涂层 发射体涂层
F_2O_3	立方	1 565	5.20				3.0	$2FeCl_3 + 3H_2O \longrightarrow Fe_2O_3 + 6HCl$ MOCVD	光学装置中的分束器和干涉层 乙醇探测器
SiO_2	六方	1 610	2.20	0.5	6～10	1×10^{21}	1.45 熔石英	$SiH_4 + O_2 \longrightarrow SiO_2 + 2H_2$ $SiH_4 + 2O_2 \longrightarrow SiO_2 + 2H_2O$ $SiCl_2H_2 + 2N_2O \longrightarrow SiO_2 + 2HCl + 2N_2$ $Si(OC_2H_5)_4 + 4H_2 \longrightarrow SiO_2 + 4C_2H_4 + 2H_2O$	半导体器件钝化层、表面介电层及掺杂屏障、扩散源 非金属介电质 核反应堆不锈钢构件抗氧化涂层 光学纤维制造 节能建筑玻璃的钝化层

续表 11.2-30

氧化物	晶体结构	熔点/℃	密度/g·cm^{-3}	线胀系数/$10^{-6}K^{-1}$	硬度/GPa	电阻率(20℃)/Ω·cm	折射率	CVD 反应	应用例子
Ta_2O_5	正交	1 870	8.27		14		2.1~2.2	$2TaCl_5+5/2O_2+5H_2 \longrightarrow Ta_2O_5+10HCl$ MOCVD	存储电容的介电质（MIS电容器） MOS 器件的门电路绝缘层 光学涂层；阻反膜；热反射镜涂层
SnO_2	正方	1 500 分解	7.0			0.5	2.0~2.1	$SnCl_4+O_2+2H_2 \longrightarrow SnO_2+4HCl$ $(CH_3)_2SnCl_2+O_2 \longrightarrow SnO_2+2CH_3Cl$	平板玻璃或灯泡节能涂层 光电池透明电极 透明加热元件 太阳能电池涂层 内燃机空气/燃料控制用氧探头
TiO_2	正方	1 850	4.25	9.0			2.6~2.9	$TiCl_4+O_2+2H_2 \longrightarrow TiO_2+4HCl$ MOCVD	多层滤光器的高反射涂层 阻反膜 光波导和光化学电池 薄膜电容器中的介电质层
ZnO	六方	1 700 分解	5.66					$(CH_3)_2Zn+C_4H_6O+6H_2 \longrightarrow ZnO+6CH_4$	铁电器件和换能器 光导器件涂层 非线性电阻涂层 过压保护器
ZrO_2	①	2 700		10.2	17	300~500	2.17~2.2	$ZrCl_4+2CO_2+2H_2 \longrightarrow ZrO_2+CO+4HCl$ MOCVD（氧化镱稳定的氧化锆）	固体电解质，氧探测器，燃料电池，导电涂层 铁电器件，PLZT 陶瓷 微电子器件高温钝化层 结构陶瓷和复合材料

① ZrO_2 在低温下呈单斜结构，在 1170℃时转变为正方结构，2 370℃时发生正方⇌立方的转变。高温立方结构可以用添加 MgO，CaO，或 Y_2O_3 的方法稳定到室温。

表 11.2-31 常见硅化物的性质和制备方法

硅化物	晶体结构	熔点/℃	密度/g·cm^{-3}	线胀系数/$10^{-6}K^{-1}$	电阻率(20℃)/μΩ·cm	热导率/W·(cm·K)$^{-1}$	抗氧化性	CVD 反应	应用例子
$MoSi_2$	正方	2 050	6.24	8.4	40~100	0.49	极佳	$MoF_6+2SiH_4 \longrightarrow MoSi_2+6HF+H_2$ $MoCl_5+2SiH_4 \longrightarrow MoSi_2+5HCl+3/2H_2$ MOCVD	半导体器件导电层 抗氧化涂层 在氧化气氛使用的高温炉加热元件
$TaSi_2$	六方	2 200	9.08	9.0	35~70	0.38	差	$TaCl_5+2SiH_4 \longrightarrow TaSi_2+5HCl+3/2H_2$	超大规模集成电路技术
$TiSi_2$	正交	1 540	4.10	10.7	13~16	0.46	好	$TiCl_4+2SiH_4 \longrightarrow TiSi_2+4HCl+2H_2$ $TiCl_4+2SiH_2Cl_2+2H_2 \longrightarrow TiSi_2+8HCl$ $TiCl_4+Si \longrightarrow TiSi_2+SiCl_4$	集成电路中的肖特基势垒，及欧姆接触 在 MOS 器件中代替掺杂硅 一般金属化层
WSi_2	正方	2 156	9.75	7.0	30~100	0.48	差	$WF_6+2SiH_4 \longrightarrow WSi_2+6HF+H_2$ $WF_6+2SiH_2Cl_2+3H_2 \longrightarrow WSi_2+4HCl+6HF$ $WF_6+Si_2H_6 \longrightarrow WSi_2+6HF$	在 MOS 器件中代替多晶硅 Polycide 结构（WSi_2+多晶硅） 非选择性 W 层的结合层

5.4 Ⅲ-Ⅴ族和Ⅱ-Ⅳ族化合物

(1) Ⅲ-Ⅴ族化合物

1) Ⅲ-Ⅴ族化合物的特性　Ⅲ-Ⅴ族化合物是指周期表中三族元素（铝，镓，铟）和Ⅴ族元素（磷，砷，锑，铋）形成的化合物。除二元化合物外，还可形成大量三元或四元化合物。

这些化合物都是优良的半导体材料，并已获得广泛的工业应用，特别是光电子应用。这些化合物（特别是三元化合物）的一个十分重要的特性是可以通过成分调整来“裁剪”其带隙宽度和点阵常数。目前 CVD 是这些半导体材料的主要生产技术。

目前正在生产或研究的Ⅲ-Ⅴ族化合物包括：GaAs，GaN，GaP，InAs，InP，AlAs，BP，InGaAs，AlInAs，AlGaAs，GaPAs，InGaN，和 InGaPAs。其中最重要的化合物是砷化镓（gallium arsenide (GaAs)），具有优秀的半导体性质。

砷化镓属闪锌矿（zinc blende）结构，点阵常数 0.565 31 nm，熔点 1510℃，密度 5.316 g/cm^3，热导率 370 W/(m·K)，电阻率 3×10^8 mΩ·m，带隙宽度 1.43 eV，饱和迁移率 2.0×10^7 em/sc，电子迁移率 8 500 em/(V·s)，空隙迁移率 400 em/(V·s)，破坏场强 4×10^5 V/cm，介电常数 12.8，最高节点温度≈300℃，是相干光发射体，具有高抗辐射性能。

2) CVD 反应　Ⅲ-Ⅴ族化合物通常可用ⅢB 族元素的烷基化合物与ⅤB 族元素的氢化物反应获得。这些反应已经



在很大程度上取代了原先的卤化物共还原工艺。反应的一般表达式如下：

反应式（1）　$RnM + XHn + MX + nRH$　　(11.2-90)

（Ⅲ族）（Ⅴ族）（Ⅲ－Ⅴ）（碳氢化合物）

制备 GaAs 的一个特例如下：

反应式（2）　$(CH_3)_3Ga + AsH_3 \longrightarrow GaAs + 3CH_4$　　(11.2-91)

这些反应通常在常压下进行，反应发生的温度区间为：①GaAs　650～730℃；②GaP　650～700℃；③InGaAs　630～750℃；④AlGaAs　700～800℃。

Ⅲ族元素与Ⅴ族元素的克分子比通常为 1/10 。为得到希望的半导体性质，应加入适当的掺杂剂。p 型掺杂加 Zn（二乙基锌，diethyl zinc）或 Mg［双环戊二烯镁，bis（cyclopentadienyl）magnesium］，n 型掺杂加 Si（硅烷，SiH_4）或 Se（H_2S_e）。

由于砷烷（AsH_3）和磷烷（PH_3）有剧毒，所以正在考虑以毒性较小的化合物，如四丙基砷（$C_4H_{11}As$）和四丙基磷（$C_4H_{11}P$）替代。

也可采用等离子体 CVD 和激光 CVD 制备Ⅲ-Ⅴ族化合物薄膜（特别是 GaAs）。曾报道在 500℃制备 GaAs 外延膜，在 185℃制备多晶 GaAs 膜。

有时也采取让ⅢB 族和ⅤB 族氢化物直接反应来制取Ⅲ-Ⅴ族化合物，例如可按下式在 950～1 000℃制备磷化硼薄膜：

反应式（3）　$B_2H_6 + 2PH_3 \longrightarrow 2BP + 6H_2$　　(11.2-92)

3）应用　Ⅲ-Ⅴ化合物可制作：微波器件；光－化学电池；发光二极管；固态中子探测器（磷化硼）；场效应晶体管（InP）；异质结双极晶体管（HBT）（InGaAs 和 InAlAs）；BP 晶须。

此外，GaAs 也是一种优良的红外光学材料，在 8～12 mm 波段吸收很小，在我国用作 1～5 kWCO_2 激光器窗口。

（2）Ⅱ－Ⅵ族化合物（硫族化合物（CHALCOGENIDES））

1）Ⅱ－Ⅵ族化合物的特性　硫族化合物是硫族元素（锌，镉，汞）和ⅥB 族元素（氧，硫，硒，碲）所形成的一类化合物。本小节仅讨论硫化物，硒化物和碲化物，关于氧化物的讨论见 5.3.4 节。大多数硫族化合物都具有优良的光学性能，并已在光学领域中得到应用。

目前可用 CVD 工艺制备的Ⅱ－Ⅵ族化合物包括：ZnSe，ZnS，ZnTe，CdS，HgTe，CdMnTe，HgCdTe，从工业应用的角度来看其中最重要的是 CdTe，ZnS 和 ZnSe，他们的性质见表 11.2-32。

2）CVD 反应　周期表中ⅡB 族金属的蒸发温度较低（Zn：907℃，Cd：756℃，Te：990℃），因此可在 325～350℃范围用金属蒸气和Ⅵ族元素的烷基化合物反应来制备Ⅱ－Ⅵ族化合物，如下所示：

反应式（1）　$(C_2H_5)_2Te + Cd(g) + H_2 \longrightarrow CdTe + 2C_2H_6$　　(11.2-93)

反应式（2）　$(CH_3)_2Te + Hg(g) + H_2 \longrightarrow HgTe + 2CH_4$　　(11.2-94)

表 11.2-32　部分硫族化合物的性质

性　质	CdTe	ZnSe	ZnS
晶体结构	cubic	cubic	Hex
密度/$g \cdot cm^{-3}$	5.85	5.27	4.09
熔点/℃	1 092	1 520	1 830
努氏硬度/$kgf \cdot mm^{-2}$	45	100～150	250～350
热导率/W·$(cm \cdot K)^{-1}$	0.41	0.13	0.15
线胀系数（0～450℃）/$10^{-6}K^{-1}$	6.2	7.6～8.2	7.5～7.8
折射率（10.6 μm）	2.67	2.40	2.20
光学透过区域（吸收系数<0.005/cm）/μm	0.6～14	1～5	7～10
机械强度	低	低	中等

注：ZnS 机械强度和抗冲蚀能力均优于 ZnSe，但光学透过性能不如 ZnSe。

其它Ⅱ－Ⅵ族化合物可用ⅡB 族金属蒸气与ⅥB 族氢化物反应的方法制备：

反应式（3）　$H_2S + Zn(g) \longrightarrow ZnS + H_2$　　(11.2-95)

反应式（4）　$H_2Se + Zn(g) \longrightarrow ZnSe + H_2$　　(11.2-96)

这两个反应均在 600～800℃，压力小于 13.33 kPa 的条件下进行。

CdTe 的沉积可通过 Cd 和 Te 两种元素蒸气（以氢或氦携带）的直接反应进行。CdTe 也可通过 MOCVD 以如下反应式制备：

反应式（5）　$(C_2H_5)_2Te + (CH_3)_2Cd + nH_2 \longrightarrow CdTe +$ 碳氢化合物　　(11.2-97)

反应式（5）用准分子激光（KrF）活化，衬底温度为 150～250℃。

ZnSe 也可用氩气流携带的锌蒸气在小于 13.33 kPa 的压力和 700～750℃下与硒化氢反应制备：

反应式（6）　$Zn(g) + H_2Se(g) \longrightarrow ZnSe(s) + H_2(g)$　　(11.2-98)

ZnS 也可用与反应式（6）类似的反应以硫化氢（H_2S）和锌蒸气反应制备：

反应式（7）　$Zn(g) + H_2S(g) \longrightarrow ZnS(s) + H_2(g)$　　(11.2-99)

反应温度为 600～800℃，压力为 3.999～5.332 kPa，$H_2S/Zn = 0.5 \sim 0.7$。

3）应用　Ⅱ－Ⅵ族化合物可用于：红外光学窗口（ZnS，ZnSe，和 ZnTe）；光导体（CdSe 和 CdS）；CO_2 激光窗口（ZnSe）；以及薄膜光伏器件（CdTe 是一种直接带隙半导体，室温带隙宽度为 1.5 eV）。

编写：吕反修（北京科技大学）



第3章　薄膜材料的制备及应用

1　硬质薄膜和装饰性硬质薄膜

1.1　硬质膜的种类和性质

硬质薄膜的种类主要是金属包括钛（Ti）、锆（Zr）、铪（Hf）、钒（V）、铌（Nb）、铬（Cr）、钼（Mo）、钨（W）等第Ⅳ～Ⅵ族元素，与非金属硼（B）、碳（C）、氮（N）、氧（O）等第Ⅲ～Ⅵ族元素化和都能形成高硬化合物，组合起来有36种，另外，硼、碳、氮的各种比例组合，也形成多种超硬的化合物，更是最近几年来研究的热点。常见的化合物的性能列于表11.3-1中。目前应用最多的是TiN、TiC、TiAlN、TiCN以及所形成的多层与复合膜。

表11.3-1　各种碳化物、氮化物和硼化物的性质

种类	组成	晶体构造	显微硬度	密度 /g·cm⁻³	熔点 /℃	热导率 /418.68W·(m·K)⁻¹	线胀系数 /10⁻⁶K⁻¹
碳化物	B_4C	六　方	4 900～5 000	—	2 350	0.07～0.2	4.5
	SiC	面心立方	3 000～3 340	—	2 830	0.1	4.3～4.5
	TiC	面心立方	2 980～3 800	4.9	3 180	0.041	7.61
	VC	面心立方	2 800	5.7	2 830	0.093	6.5
	HfC	面心立方	2 700	12.7	3 890	0.049	6.73
	ZrC	面心立方	2 600	6.5	3 530	0.049	6.93
	NbC	面心立方	2 400	7.8	3 480	0.034	6.84
	WC	六　方	2 000～2 400	15.8	2 730	0.108	6.2
	TaC	面心立方	1 800	14.5	3 780	0.053	6.61
	Mo_2C	六　方	1 800	9.2	2 400	0.053	6.0
	Cr_3C_2	斜　方	1 300	6.7	1 890	0.045	10.3
氮化物	TiN	面心立方	2 400	5.4	2 400	0.069	9.4
	VN	面心立方	1 500	6.1	1 500	0.027	8.1
	HfN	面心立方	2 000	14.0	2 000	0.027	6.9
	ZrN	面心立方	1 900	3.3	1 900	0.026	6.0
	NbN	面心立方	1 400	8.4	1 400	0.009	10.1
	TaN	面心立方	1 300	14.1	1 300	0.023	3.6
	CrN	面心立方	1 500				
	BN	立　方	4 700	—	4 700	0.43	4.8
硼化物	TiB_2		3 484	4.52	300		5.5
	ZrB_2		2 200	6.09	3 038		6.88
	NbB_2		1 700	7.00	3 000		7.9～8.3
	TaB_2		2 200	15.16	3 000		5.12
	WB_2		2 660	—	—		—
	MoB_2		1 200	7.78	2 100		—

TiC的硬度约为3500HV，但韧性差，膜中易含有游离的炭，制作工艺的稳定性差，300℃开始分解，和钢材的热膨胀系数差异较大，表面质量检查困难。TiCN已经成为目前广泛应用的硬质涂层。由于TiC硬度高、韧性差，而TiN韧性好、硬度低，因此，调节TiCN中的C/N比例，可以得到两者性能的最佳组合，还可以得到从金黄到紫蓝，甚至黑色的硬质涂层和彩色涂层。沉积TiCN的温度可以降低，在350℃可以得到良好的膜与基体的结合。并具有优异的切削性能。

TiN具有独特的优点：硬度高，约2000HV，相当于80～82HRC，比大多数钢材的摩擦因数低，具有润滑、抗黏着磨损作用；与钢材的热膨胀系数差异小，有利于膜与基体间的结合；韧性好，能承受基体材料某种程度的弹性变形；化学稳定性好，抗腐蚀和抗氧化性能优良，不与被切削钢材发生化学反应；外观金黄色，便于直观检查；钛资源丰富廉价。TiC和TiN涂层的使用性能比较见表11.3-2。

TiAlN是在TiN基础上进行的合金化，其化学稳定性好，抗氧化磨损，加工高合金钢、不锈钢、钛合金、镍合金时，比TiN涂层刀具提高寿命3～4倍。在TiAlN涂层中如果有较高的Al浓度，在切削时涂层表面会生成一层很薄的非晶态Al_2O_3，形成一层硬质惰性保护膜，该涂层刀具可更有效地用于高速切削加工。

CrN的硬度虽不及TiN，但仍具有良好的耐磨性，其高温抗氧化性和耐腐蚀性优良，不但可作为耐磨涂层用于工模具和切削工具的表面强化，而且在表面防腐和装饰等许多工业领域也有重要用途。最成功的应用是在活塞环表面离子镀CrN而寿命显著提高。而且具有比TiN更好的耐腐蚀性能。

由于TiN、ZrN、HfN及它们组成的混合膜的颜色呈金黄色，所以也广泛应用于装饰镀膜，如珠宝首饰、钟表外壳表面、眼镜架、宾馆装饰及一些小型装饰品等，经镀制的物品色泽鲜艳，如同黄金一般，且价格低廉。并发展到瓷砖和制笔行业。表11.3-3是主要硬质化合物的色调。表中化合物的颜色为一固定配比，如稍微改变一种元素的量，颜色将发生变化。以Ti、Al、N为主要元素，改变不同的配比可制备从黄色到红色以及从黄色到紫色的连续色调。各种色调的膜均能得到，使装饰膜的用途更为广泛，可以满足各种层次、不同要求的消费者，金黄色TiN膜与真正的黄金颜色相比几乎可以达到以假乱真的程度，而且耐磨性比黄金膜强的多，已成为不可多得的黄金替代品。



表 11.3-2　TiN 和 TiC 涂层的物理性能和使用性能的比较

性能参数		TiN	TiC
物理性能	硬度 HV	约 2 200	约 3 200
	熔点/℃	2 950	3 160
	线胀系数/K^{-1}	9.3×10^{-6}	7.24×10^{-6}
	导热系数/$W \cdot (m \cdot K)^{-1}$	29.3	20.9
	比电阻/$\mu\Omega \cdot cm$	25	68
	密度/$g \cdot cm^{-3}$	5.21	4.93
	晶格常数（fcc）/nm	0.42	0.43
使用性能	沉积特点	易于沉积	沉积时易脱碳
	黏刀	对铁基金属不易黏刀	易于黏刀
	沉积温度	沉积温度低	沉积温度高，相互作用大
	合金化	易于合金化	易于合金化
	稳定性	稳定，不易与碳化物形成合金	增大了对碳化物基体的反应性
	导热性	导热性较好	导热性较差
	硬度	硬度较低	硬度较高

表 11.3-3　以 TiN 为基的主要化合物的色调

化　合　物	颜　色
TiN	金黄
ZrN	金绿
TiCN	金棕
TiAlN	金色～棕黑
TiZrN	金色
ZrCN	银色
TiO_2	蓝色

TiO_2 是伴随 TiN 而发展起来的装饰性薄膜，研究人员在 TiN 的研究中发现了不同化学计量 Ti/O 比与 TiN 混合，可获得五彩斑斓的色彩，因而在镀制 TiN 设备，特别是多弧离子镀膜装置中，通过调整工艺参数和通入反应气体，可得到多颜色装饰膜。2002 年我国建立一条可镀制 4 × 1.25 m 不锈钢板的彩色镀膜机。据说是全球首台大型多颜色建筑饰材离子镀膜机。

立方氮化硼（c－BN）、碳化氮（β－C_3N_4）、类金刚石(DLC)、纳米超硬多层膜、纳米复合化合物膜等超硬涂层，正在研究之中，并有可能获得广泛地应用前景。

1.2　硬质薄膜的制备、性能与应用

(1) 二元化合物膜制备工艺与性能

硬质薄膜的制备可由各种物理气相沉积和化学气相沉积方法获得，获得膜层的性能与制备方法和工艺参数有一定的相关作用。这里主要介绍几种常用硬质膜的制备工艺及性能和应用。

活性反应离子镀将蒸发金属原子与反应气体在辉光放电空间相互作用生成化合物而沉积在工件表面。具有沉积工艺温度低、沉积速度快、镀层致密和附着性好等优点。表 11.3-4 为低碳钢和工具用 ARE 法和 LPPD 法进行 TiN 离子镀的基本参数和性能，可见其性能是由镀层的物相组成所确定的。

表 11.3-4　低碳钢和工具用 ARE 法和 LPPD 法进行 TiN 离子镀的基本参数和性能

	工件温度 /℃	N_2 压力 /1.333 22 Pa	电子束功率 /kW	膜厚 /μm	硬度 HV	颜色	X 射线衍射分析
ARE	500	0.11	2	12	1 900	白　色	Ti_2N
	500	0.20	2	17	1 800	浅黄色	$TiN + Ti_2N$
	250	0.11	2	12	1 700	浅黄色	$TiN + Ti_2N$
	250	0.20	2	13	1 900	金黄色	$Ti_2N + TiN$
	250	0.024	2	12	1 000	金黄色	TiN
	250	0.026	2	17	600	深黄色	TiN
	150	0.11	2	17	1 500	金黄色	TiN
LPPD	300	0.07	3	6.5	2 800	白　色	Ti_2N
	300	0.18	3.	4	1 400	白　色	Ti_2N
	300	0.022	3	3	1 300	白　色	Ti_2N
	300	0.29	3	3	650	金黄色	$TiN + Ti_2N$
	300	0.40	3	1.5	340	深黄色	TiN

空心阴极离子镀（HCD）是在真空度为 $(10^{-1} \sim 10^{-3}) \times 133.322$ Pa 的条件下，往中空阴极通入氩气，氩气纯度为 99.999%，流量为 50～180 L/min 接通高频和直流电源，阴极管内在高频电磁场的作用下，氩气发生电离，阴极管内存在



氩气原子，正离子和电子的混合气体（整体仍保持中性），在电场作用下，氩离子被阴极管吸引，高速撞击管壁，使之发热，温度可达 2 300～2 400 K，从而使阴极发射电子，热电子在电场作用下射向阳极，使阳极被加热。坩埚为阳极，这时坩埚中欲镀物质蒸发。

为了得到氮化钛，可往镀膜室中通入氮气，工件与蒸发源之间的距离为 15 cm，可加负电压，必要时工件装于能旋转的夹具上。工件温度靠板状加热器的热辐射可控制在 200～900℃。氮化钛蒸镀层的硬度与通入氮气的分压之间的关系如图 11.3-1 所示。在进行氮化钛蒸镀时，工件温度高，氮气分压选择范围也是狭窄的。图 11.3-2 为衬底温度对硬度的影响，可见其特点在于：随工件温度的上升，蒸镀层的硬度并不下降。氮化钛蒸镀层有金黄色的光泽。

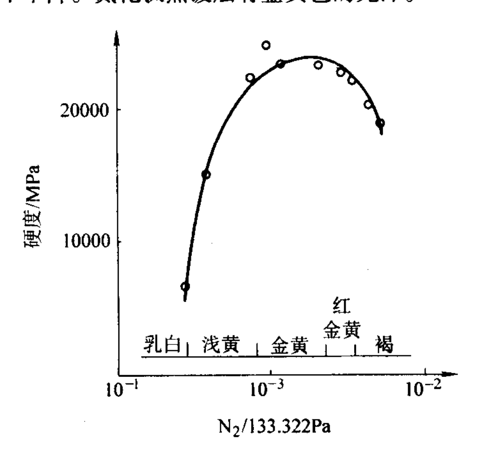


图 11.3-1 HCD 方法不同氮分压下镀 TiN 膜的颜色和硬度

电弧离子镀技术是生产实际中目前沉积硬质薄膜的应用最广泛的技术，其最显著的特点是，从阴极直接产生等离子体，靶材保持固体状态，与反应气体在工件表面形成化合物硬质膜，所以阴极电弧源可以根据工件形状布置在真空室的四周和顶部，镀层可在整个放电空间覆盖。

电弧离子镀的另一个重要特征是可移动的阴极弧斑，弧斑的直径为 0.01～100 μm，移动速度为 0.1～100 m/s，生存时间是 0.5～1.5 ms。弧斑的电流密度为 10^2～10^8 A/cm²，温度为 8 000～40 000 K，所以弧斑实际上是一团高温、高压、高密度且在阴极表面快速运动的等离子体，使阴极材料直接从固态气化并电离，电离的份额从 50%变化至 80%。

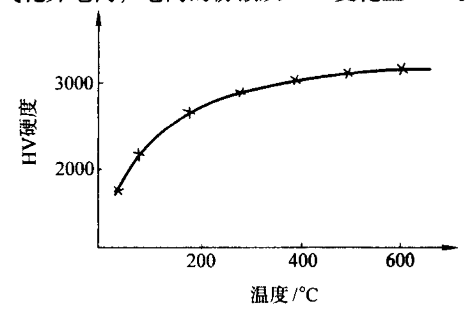


图 11.3-2 HCD 方法沉积 TiN 时衬底温度对硬度影响

发生在靶材表面的放电属于自持弧光放电，从高真空到 1.33 Pa，电弧源都可稳定工作。电弧电压与电弧源工作的磁场强度和阴极材料有关，通常在 10～40 V 之间，弧斑发射的电流可在 30～200 A 范围内变动。其中电子流被阳极吸收，以维持稳定放电。阴极材料的离子流占弧流的 7%～12%。部分材料发生等离子体的特征见表 11.3-5。

表 11.3-5 稳态真空电弧及其所发生等离子体的主要特征

材料	电弧电压/V	电弧电流 I /A	侵蚀系数 $/10^{-9}\cdot kg\cdot kL^{-1}$	平均离子能量/eV	离子成分/%				
					+1	+2	+3	+4	+5
Ti	22	85	53	76	27	67	6		
Zr	21.5	160	79	100	14	60	21	5	
Al	16	60	125	63	49	44	7		
Cr	20	90	42	76	18	68	14		
Fe	21	200	—	106	33	64	3		
Cu	22	80	—	82	44	42	14		
Mo	28.4	130	47	160	3	33	42	19	3
C	20	200	17	—	96	4			
Ni	19	90	101	—	48	48	4		
Ta	24	140	—	178	13	39	28	18	2

电弧离子镀镀制 TiN 典型的工艺参数为：源－基片距离 190 mm，源极电压 20 V，源极电流 60～90 A，工件偏压为 －1 000 V轰击，－200 V镀膜，工件离子流 1.2～1.3 A，沉积速率 10 nm/s，显微硬度 2200HV。

电弧离子镀由于液滴的影响，制备膜层粗糙疏松，而使用简单的直线过滤技术，可使其大大改善。磁控溅射和非平衡磁控溅射获得膜致密度相对于电弧离子镀要好。非平衡磁控溅射制备 TiN 的工艺参数和性能列于表 11.3-6。采用热丝电弧蒸发、三极电子束蒸发、阴极电弧蒸发（弧斑无规则运动或定向运动）和对靶溅射等离子镀工业生产的离子镀装置镀制 TiN 的工艺参数比较列于表 11.3-7，按照实际生产工艺规程在高速钢试样上镀制 TiN，并进行比较，膜层均为直径 5～20 nm 的均匀柱状晶，压应力。阴极电弧离子镀所得膜层含有液滴，而对靶磁控溅射离子镀的膜层晶界存在孔洞，除溅射离子镀膜层的 Ar 含量为 0.6%外，其他均为0.2%。

非平衡磁控溅射和电弧离子镀的结合，使二者的优点得以充分发挥。Hauzer 公司的 HTC1000－4ABS 镀膜装置，在装有 4 个两用阴极的离子镀设备，真空室高度 1 000 mm，双门结构，门上各装有两个阴极，相对的两个阴极之间多靶间距 1 000 mm，靶尺寸 160×190 mm，该装置的 4 个阴极是磁极 N 和 S 交替相邻布置，构成封闭磁场。其工艺为：真空室首先抽真空到优于 8×10^{-4} Pa，然后进行离子刻蚀。采用两种刻蚀方法：溅射辅助刻蚀和电弧辅助刻蚀。



表 11.3-6　非平衡磁控溅射制备 TiN 的工艺参数和性能

（Ar 压强 5Pa，镀膜温度 500℃）

靶电压/V	靶电流/A	靶基距/mm	负偏压/V	偏流密度 /mA·cm^{-2}	镀膜速率 /nm·s^{-1}	离子到达比 J_s/J_a	能量获取值 /eV	膜层色泽	膜层硬度 HV10/MPa	膜层 x(Ar) /%
600	3	200	5	1.8	1.6	1.1	5.5	灰黑	—	0
			30	3.0	1.56	1.9	57	灰黑	5 220	0.06
			40	3.5	1.01	3.5	140	灰金	22 700	0
			50	4.0	0.87	4.6	230	亮金	—	0.019
			60	4.4	0.85	5.2	312	亮金	23 700	0.10
			70	5.1	0.78	6.5	455	亮金	24 200	0.22
			83	6.0	0.79	7.6	630	亮金	24 700	0.14
			100	6.3	0.68	9.3	930	亮金	24 700	0.84

表 11.3-7　不同方法离子镀 TiN 工艺参数的比较

工艺参数	热丝电弧蒸发	电子束蒸发	阴极电弧蒸发 弧斑无规运动	阴极电弧蒸发 弧斑定向运动	对靶磁控溅射
预热温度/℃	450	无	450	450	250
溅射刻蚀离子	Ar^+	Ar^+	Ti^+	Ti^+	Ar^+
刻蚀负偏压/V	200	1 000	1 200	1 200	1 500
刻蚀时间/min	20	30	2	2	8
刻蚀压强/Pa	0.1	0.6	不定	不定	2
最高刻蚀温度/℃	450	400	400	400	350
离子镀工作气体	$Ar+N_2$	$Ar+N_2$	N_2	N_2	$Ar+N_2$
总压强/Pa	0.2	0.6	0.5	0.7	0.8
基片温度/℃	450	500	425	425	350
镀膜时间/min	90	20	40	60	8
膜层厚度/μm	5.1	3.0	5.7	2.9	3.2
镀膜速率/nm·s^{-1}	0.9	2.5	2.4	0.8	0.52
负偏压/V	50	110	100	100	85~100
偏流密度/mA·cm^{-2}	3~5	2	1.9	1.6	<1.0
离子到达比	2.5	1.0	2.4	1.0	<0.1

溅射辅助刻蚀。充 Ar 到 0.3 Pa，工件处于 1 200 V 负电位产生辉光放电进行刻蚀。各个阴极同时以 0.5 kW 的低功率按磁控溅射方式运行，以增加等离子密度。刻蚀进行到工件达到 300℃ 为止。当工件架满载时，通常需要刻蚀 100 min。

电弧辅助刻蚀。充 Ar 到 0.3 Pa，工件处于 1 200 V 负电位产生辉光放电进行刻蚀。同时一两个阴极以 50 A 的低电流按电弧蒸发方式运行，以产生 Ti 离子供刻蚀用。这时，阴极的外沿永磁体离开靶材，电磁铁励磁电流 0.5 A。阴极启动后，其前方的挡板并不打开，以避免液滴到达工件。由于 Ar 离子的刻蚀，工件表面不会镀上 Ti 层。工件满载时，刻蚀 15 min 后即可到达 300℃。这比单纯的 Ar 离子刻蚀快的原因，在于有多电荷的 Ti 离子。此外，电弧辅助刻蚀使工件的粗糙度降低，而溅射辅助刻蚀会使粗糙度增加。后者如将刻蚀时间降到 15 min 也能降低粗糙度，但这时必须采用红外辐射加热器在刻蚀前对工件进行预热。

工件预热到 300℃ 后，即可进行溅射离子镀。镀膜条件：靶功率 8.3 kW/cm^2，Ar 压强 0.3 Pa，N_2 压强 0.02 Pa。镀膜时，调节电磁铁励磁电流或工件偏压，可以改变偏流密度和工件温度。表 11.3-8 为在高速钢基体上镀制 TiN 的成分、结构和性能。X 射线采用不锈钢试样。

（2）硬质薄膜的应用

工程车辆履带的材料为 Mn13，其销钉孔加工困难，加工此销钉孔所用的拉刀经此工艺处理后，寿命提高 2 倍以上；加工扭力轴螺纹用的滚丝轮，表面镀膜后使用寿命提高 25 倍，且螺纹的表面精度有明显提高；加工变速箱齿轮所用的插齿刀等刀具，镀膜后寿命普遍提高到原来的 2 倍以上。这表明刀具经离子镀 TiN 膜处理后，不仅使用寿命提高，而且所加工零件的精度、生产率等皆有提高，产品成本降低。

现在流行专用工具，即针对具体的加工情况使用不同的工具。而且可根据切削材料来确定涂层的类型。可以预计未来对切削刀具材料的要求将会围绕硬、干、快来进行。对此可以采用多层超硬涂层以达到最佳的热防护，采用较快的进给速率，以改善刀具寿命和控制切削热，加上软涂层以对付积屑瘤并提高刀具寿命。



表 11.3-8 HTC1000－4ABS 镀膜装置镀制 TiN 试样的工艺、成分、结构和性能

试 样	Ar 压强/Pa	负偏压/V	镀膜温度/℃	硬度 KHN，50 g	粗糙度/μm			划痕 L_c/N	X 射线比值（织构）			点阵常数 a/nm	Ti:N
					R_a	R_z	R_{max}		{111}	{200}	{220}		
未镀膜				1 000	0.006	0.05	0.05						
未刻蚀	0.29	150	400	2 400	0.06	1.0	1.3	45	100	2	3	0.427 9	3:4
电弧刻蚀Ⅰ	0.29	50	300	950	0.11	2.2	3.1	25	100	9	10	0.424 0	2:3
	0.29	100	360	2 400	0.03	1.1	1.9	50	100	12	32	0.431 8	1:1
	0.29	150	430	3 200	0.04	1.3	2.2	60	100	3	4	0.429 8	1:1
	0.29	200	460	2 500	0.03	1.0	1.5	50	42	6	100	0.429 8	1:1
电弧刻蚀Ⅱ	0.26	150	400	2 000	0.03	1.5	2.9	30	19	18	100	0.424 0	5:3
	0.29	150	430	3 200	0.04	1.3	2.2	60	100	3	4	0.429 8	1:1
	0.32	150	400	2400	0.03	1.9	1.5	50	100	6	7	0.431 8	4:5

在铣削、钻削等领域，PVD 涂层刀片比 CVD 涂层刀片具有更好的适用性，由于 CVD 涂层所固有的缺陷，在实际使用中，通常 CVD 涂层铣刀的使用终结，并不是由于涂层的磨损，而是由于刀片的破损造成使用寿命缩短。而采用溅射镀膜技术可以较好地解决这个问题。表 11.3-9 是株洲硬质合金厂采用非平衡磁控管溅射涂层技术生产的切削刀具涂层牌号。各种 PVD 涂层材料的切削应用范围见表 11.3-10。

表 11.3-9 株洲硬质合金厂的涂层刀具牌号

牌 号	SUPERTN	TNALOX	ALUSPEED	ALOX	CCplusC	TiCN
涂层材料	TiN	TiAN	TB_2	TiAN	TiAN＋C	TiCN
外观颜色	黄色	灰蓝色	亮灰色	蓝黑	灰色	黄色
显微硬度 HV0.05	2 700	3 600	2 800	3 700	800	3 000
涂层温度/℃	450	450	450	450	450	450
抗氧化温度/℃	450	850	700	850	850	600
涂层厚度/μm	2～4	2～4	2～4	6～8	2～4	2～4
摩擦因数（对钢材而言）	0.6	0.7	0.55	0.7	0.2	0.45
粘结强度（压痕法，N）	90	60	60	60	60	60

表 11.3-10 PVD 涂层材料的切削应用范围

被切削材料	涂 层				
	SUPERTN	TNALOX	ALUSPEED	ALOX	CCplusC
高合金钢	▲	■ ●		◆	■
低合金钢	▲	■ ●		◆	■
铝、铝合金			■ ●		
不锈钢	▲	■ ●			
铸 铁		■ ●		◆	
塑料等		■ ●			

注：▲良好的适应性，■干式切削，●高速度切削，◆高负荷切削。

硬质膜的抗空蚀性能也非常好，采用多弧离子镀膜设备，在灰铸铁空蚀试样表面上沉积陶瓷硬质膜的抗空蚀性能如图 11.3-3 所示。图中给出了各种离子镀硬质膜的空蚀质量损失随试验时间的变化关系。可以看出：离子镀硬质膜的抗空蚀性能明显优于铸铁试样，而 3 种硬质膜中的(TiCr) N 多元硬质膜层的抗空蚀性能最佳。从空蚀试样的表面形貌来看，铸铁材料的整个试验表面均被严重空蚀；而离子镀试样的硬质膜因发生局部破坏而形成空蚀坑，这可能是由于硬质膜与基体之间局部结合力差或膜层存在缺陷所致。

采用多弧离子镀方法在 H13 钢表面沉积 CrN-Cr 双层膜。H13 钢镀膜前后的摩擦学实验在 SRV 往复式摩擦磨损实验机上进行，并用表面形貌仪确定了镀膜前后样品的磨痕宽度和深度。图 11.3-4（a）为 H13 钢基体和图（b）CrN 膜层的磨痕剖面二维形貌。可见其耐磨性有显著的提高。

用多弧离子镀膜机制备镀膜活塞环试样摩擦磨损试验在 SRV 高温摩擦磨损试验机上进行而镀铬环的磨损量则随着试验温度的提高而不断增加，其磨损量远高于离子镀 CrN 涂层（图 11.3-5）。对于缸套试样来说，低温时与 Cr 及 CrN 配副的缸套试样的磨损量基本相当；高温时与 CrN 配副的缸套试样的磨损量略低于与 Cr 配副的缸套试样的磨损量。



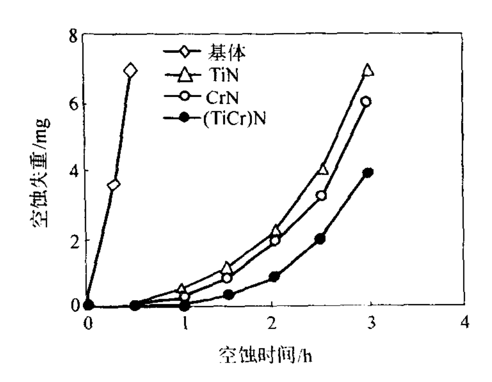


图 11.3-3 离子镀硬质涂层的空蚀试验结果

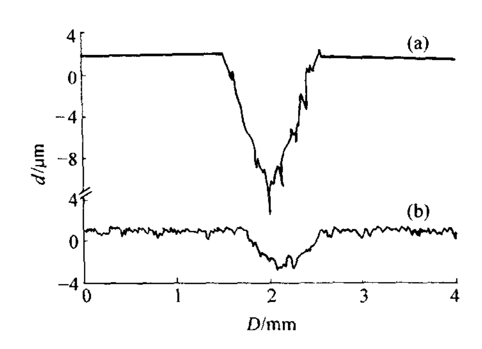


图 11.3-4 H13 钢基体（a）和 CrN 膜层（b）的磨痕剖面二维形貌

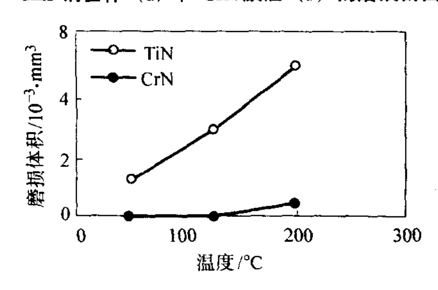


图 11.3-5 活塞环磨损体积随试验温度的变化

利用多弧离子镀镀制的复合膜，也具有优良的耐磨性，图 11.3-6 为所镀制 CrN、TiN、（Zr，Ti）N、TiN-TiCN，磨损性能的比较。图中为各涂层试样的磨损失重量与时间的关系曲线。由曲线可知，各涂层试样与 45 钢回火马氏体参考样相比，耐磨性都有显著提高。摩擦磨损试验在 MM—200 型摩擦磨损机上进行，采用滚动 + 10% 滑动的复合干摩擦磨损方式。其中，垂直载荷 200 N，上辊转速 180 r/min，下辊转速 200 r/min；上辊为低温回火马氏体试样，下辊为各类涂层试样和低温回火马氏体参考试样。在该过程中，每隔 30 min 测量下辊试样的磨损失重量。

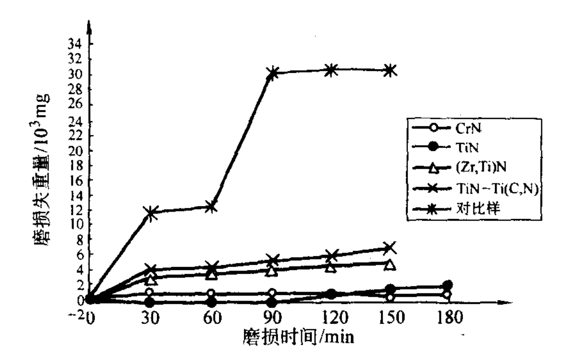


图 11.3-6 各涂层试样的磨损失重量与时间的关系曲线

1.3 硬质装饰涂层

像许多其他物体的性质一样，PVD 薄膜的颜色常常与大块材料的颜色不同，这是因为其颜色主要取决于所沉积膜层材料的能谱结构，能谱结构则与薄膜的化学成分和结晶构造有关。PVD 涂层的结构可能与原来大块材料的结构有着很大差异，这种差异的细节将与沉积技术和基底材料有关。目前已经发现过渡族金属化合物，比如氧化物、氮化物以及碳化物越来越多地用来作为装饰涂层，它们具有强烈的颜色效应、高度的耐磨损性以及良好的耐腐蚀性能。简单的化合物，比如金黄色的 TiN 以及暗灰色的 TiC，其颜色的变化是受限制的。然而，氧化、氮化及碳化的二元合金或附加另一种非金属，对于装饰应用来说则可大大扩展其彩色光谱。（Ti，Al）N 就是一种典型的例子，该装饰涂层中 Al 和 N 的含量不同其颜色可由银色转变为金黄加暗蓝色。

常常将 PVD 涂层与 ECD（电化学沉积）涂层相结合应用，特别是珠宝装饰物、观赏器具以及其他一些日常生活物品在使用廉价材料的情况下更是如此。在这些情况下，电镀膜层主要是作为耐腐蚀的内层膜，这是因为 PVD 外层膜是不能完全没有缺陷的，所以它不能防止腐蚀性媒质透过膜层腐蚀基底材料，而电镀内层膜则可起阻止腐蚀性媒质的作用。另外，还可以由控制 ECD 工艺的沉积参数获得对表面的矫平以及获得表面特殊光泽效应。因为常规的电镀阻挡层多半是沉积于 Ni 之上，它们之间具有变态反应的危险，所以目前 Ni 正处于被取代的过程。

（1）装饰涂层的经济性

对于许多产品来说，其设计和最后的加工是决定其价格的主要因素，而其功能则会被认为是不成问题的。颜色是构成装饰设计的一种很重要的因素，例如，手表（在观赏情况下）具有高精度走时准确的低价手表与高价手表的价格差至少也能达两个数量级。估计表明薄膜产品的世界市场销售额每年均为 320 亿美元，装饰薄膜产品的销售额每年约占 7.5 亿美元。

由于磨损和腐蚀作用的同时存在，装饰部件以非常复杂的方式被浸蚀，这一点也可以用手表作为一个例子，其兼有全部的摩擦机制，是装饰涂层具有代表性的应用。PVD 装饰涂层除了其装饰功能之外，还必须具有多种需求的性能：良好的附着力和耐磨损、耐腐蚀性以及与基底或中间膜层在机械上和化学上的相容性。除此之外，对于应用被镀部件装饰性能的可重复性沉积是一个先决的条件。众所周知，人类的眼睛具有高度的灵敏性，因此对于装饰涂层产品质量的控制要求有特殊技术。

（2）装饰涂层的沉积技术

一般来说，在工业中沉积装饰涂层，各种不同的沉积技术均可应用。本文所讨论的只限于在金属基底上沉积 PVD 涂层以及应用 PVD 和 ECD 技术相结合在金属基底上沉积耐磨损涂层。ECD 涂层包括贵金属（Au、Au 的合金、Pt、Ag 等）涂层、金属（Cr、Ni、Cu）涂层以及其他二元合金（CuZn、CuSn 等）涂层。应用 ECD 涂层可以降低被镀表面的粗糙度。

对于许多应用来说，ECD 涂层的耐磨损性能已足够，并且在大多数情况下其耐腐蚀性能是优良的。典型的 ECD 涂层厚度一般大于 10 μm，其沉积速率远大于 1 μm/h。

PVD 技术对于贵金属和其他金属、二元、三元以及多成分的金属合金的沉积，特别是对反应沉积硬涂层［氮化物、碳化物、碳氮化合物，如 TiN、（Ti，Al）N 等］是很有前途的。一般情况下，PVD 涂层的粗糙度与基底的粗糙度相同或稍大一些，因为涂层中存在着针孔，所以其耐腐蚀性能有限，但其耐磨损的性能则是极高的。典型的 PVD 涂层的厚

度范围在1~5μm，其沉积速率一般均为1~5μm/h。

(3) 颜色

颜色和光泽是装饰物品最重要的性质，因此也是装饰涂层最重要的性质。颜色的视觉效果可由国际照明委员会(CIE)的L*a*b*坐标的L*、a*和b*给予很好的描述，这里的参数L*为光亮度（黑色的=0，白色的=100），a*为红绿值，b*为黄蓝值（a*、b*=0~100）。

1) 大块材料的颜色　白光照明一种材料，由于色散（棱镜）、干涉（滤光片）、衍射（光栅）、散射（颗粒）或吸收（原子、分子、固体）则会产生颜色。而装饰硬涂层产生的颜色是由于其吸收造成的，即物质对入射光的响应。为了获得彩色涂层，就必须考虑大块材料的颜色。表11.3-11给出了一些物质的自然颜色。表11.3-12给出了瑞士金本位成分，这对装饰涂层的应用来说很重要。另外，关于氮化物、碳化物和硼化物的有关资料可在有关文献中查阅到。

表11.3-11　大块材料的颜色

名　称	基　底	添　加　剂	颜色
红宝石	Al_2O_3	2%~3% Cr_2O_3	鲜红色
红宝石	Al_2O_3	0.01%~0.5% Cr_2O_3	粉红色
红宝石	Al_2O_3	2%~3% V_2O_3	蓝色
蓝宝石	Al_3O_3	0.5% TiO_2 + 1.5% Fe_2O_3 + 0.1% Cr_2O_3	紫色
蓝宝石	Al_3O_3	0.5% TiO_2 + 1.5% Fe_2O_3	蓝色
蓝宝石	Al_3O_3	0.5%~1% NiO	黄色
黄　晶	Al_3O_3	0.5% NiO + 0.01%~0.05% Cr_2O_3	金黄色
	AL_3O_3	MgO + 0.1%~0.5% CoO	天蓝色
	AL_3O_3	MgO + 0.5%~1% CoO	海蓝色
	AL_3O_3	MgO + 1.5% + CoO	蓝紫色
	TiO_2		白色
	TiO_2	0.5% Cr_2O_3	灯红色
	TiO_2	0.01% Cr_2O_3	黄色
	TiO_2	1.5% Fe_2O_3	蓝色
	TiO_2	0.5NiO	鲜黄色

表11.3-12　瑞士金本位成分（ISO8654）

国际标准化组织(ISO)符号	成分（每1 000个原子）			颜　色
	Au	Ag	Cu	
0N	585	300~340	剩余部分	黄绿色
1N	585	240~265	剩余部分	浅黄色
2N	750	150~160	剩余部分	鲜黄色
3N	750	120~130	剩余部分	黄　色
4N	750	85~95	剩余部分	粉红色
5N	750	45~55	剩余部分	红色

由吸收过程（例如，处于色散状态的颜料）而产生的大块材料的颜色与化合物的晶体结构和化学成分有关。这些相关性就是为什么一般材料不能用作PVD涂层的原因。PVD硬涂层是高度无序的微晶薄膜，它们的电学性质与大块材料的电学性质不同，因此它们所呈现的颜色也与大块材料所呈现的颜色不同，表11.3-13为不同PVD方法镀制的TiN膜与纯金色的比较。

表11.3-13　不同PVD方法镀制的TiN膜与纯金色的比较

材料，制备方法	亮度	红色度	黄色度
金10K	81~86	-1.6~1	19~30
金24K	88~91	-3.7~1	27~34
溅射	75~77	3~8	25~35
离子镀	74~80	0.5~10	20~30
电弧离子镀	77~80	2~5	33~37

2) 膜的颜色　薄膜的颜色改变有两种可能：改变其基结构或改变其化学计量。这二者均可影响所沉积薄膜的电结构，使选择吸收产生变化。因此，光学能谱的漂移便会在整个可见光波段内产生反射率的变化。TiN就是由化学计量控制其颜色的一个例子，ZnN则是由微观结构控制其颜色变化的一个例子。石墨和金刚石膜层就是一个只因其结构不同而具有不同颜色的例子。

从原理上说，人们也考虑到了对颜色变化的次量级的影响：表面散射和体积散射。这对于所有半透明涂层的颜色具有非常重要的影响（例如，在高反射基底上的TiO_2薄膜中掺杂Ti）。表面散射与体积散射比值的变化是否在膜层内产生反射，均由入射光波的穿透深度决定。

在高反射基底上的无吸收干涉膜层所产生的颜色，是由该膜层内的光程决定的。因此，其颜色的效果与观察的角度有关，这种相关性对于多层膜来说要大大地减小。以工业规模由PVD技术生产的硬涂层的颜色及其典型的硬度值由表11.3-14给出。另外，由化学计量、基底、薄膜粗糙度以及



涂层厚度等对薄膜颜色均有影响。

表 11.3-14　薄膜的颜色

类型	化合物	颜　色	硬度 HV①
氮化物	TiN_x	金黄色→棕色→黄色	2 400
	ZrN	黄色→绿色	2 600
	Cr_2N，CrN	银色→棕色	2 500
	TaN	蓝色→灰色	
	(Ti Al) ON	金黄色→深蓝色	2 400 ~ 2 900
	(Ti Al) ON	透明→黑色	
	(Ti Zr) N	金黄色	
	TiC	浅灰色	1 500 ~ 2 900
	TiC/WC	深灰色	1 400
	TaC_x	黄色→棕色	1 800
	SiC	黑色	
	TiC_xN_y	红色→金黄色→紫色	2 700
	ZrC_xN_y	银色→金黄色→紫色	

① 不同的测试条件，文献给出的参数不同。

（4）特殊技术

在研究装饰 PVD 涂层的颜色、化学计量及结晶构造之间的关系时，为了标明其特性需要特殊的频谱技术。另外，为了标明其颜色、成分（辉光放电光谱学 GDOS，俄歇电子频谱学 AES，化学分析电子频谱学 ESCA)、结构（X 射线衍射 XRD)、硬度（普通硬度测试)、附着力（刮痕测试，弯曲测试）以及粗糙度等均需特殊的相关技术。装饰涂层部件的耐磨损和耐腐蚀性的测试条件要求应与部件使用时特有的磨损和腐蚀条件相一致。例如，手表本身具备所有类型的磨损和腐蚀的机制。

通常用三种方法测量光学性质以检验物理上的和生理上的颜色效果。利用 CIEL * a * b * 坐标，将光的直接反射部分和光的漫反射部分应用标准工业设备的积分球测量（ISM）或由角度光谱学（GS）测量得出角度相关性来描述生理上的颜色效果。两个系统均参考理想的绒纹白表面（要求一束白光作参考）并测量其光谱反射系数 $R\lambda(x)$。

在分光椭圆率测量（SE）中使用偏振光能够测定膜层的复折射率 $N = n(\omega) + ik(\omega)$ 及其介电函数 $\varepsilon = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$。当这种技术直接用于反射光测量时，要求被测表面是光滑的。对于白光来说不需要参考光束并且其照明和测量中几何上的影响可以忽略，但其不能正确地描述视觉效果。然而，它能更准确地描述物理上的光学性质，分离干涉效应并检测化学计量的变化。SE 可以用来研究所沉积膜层的光学常数与化学计量（靶材料的成分、反应气体的流速）和结构（薄膜厚度、基底温度）间的函数变化关系。

目前的研究集中在三个主要方面：一是寻求 PVD 硬涂层的新颜色；二是对装饰硬涂层使用廉价材料作基底的适用性的论证；三是在工业条件下在大的立体部件上生产装饰硬涂层最佳沉积工艺的按比例放大。目前研究的不仅仅包括这些方面（新的硬涂层、基底材料的选择和涂镀以及设备的制造)，而且涉及到基底的预处理和清洗程序、中间层和顶部膜层的选择和沉积以及涂层/基底系统的耐磨损和耐腐蚀的测试。下面将讨论标准的和新类型的薄膜和工艺，特别强调的是涂层的研制和系统设计。作为一种技术问题，按比例放大在此不作更详细的论述。

（5）复合装饰硬涂层

标准颜色简单化合物如金黄色的 TiN 和暗灰色的 TiC 的颜色变化是受限制的。但是，二元合金的氧化、氮化和碳化或者外加另一种非金属对于装饰应用来说能够扩展其彩色光谱，如（Ti，Al）N 可由银色变为金黄色加暗蓝色，具体的颜色与 Al 和 N 的含量有关。反应沉积的 ZrN 涂层，随着氮含量的变化可以调整其颜色与黄铜的颜色相匹配，这种颜色对于洗浴间设备的装饰涂层来说是需要的。反应沉积的 CrN 涂层产生一种与 ECD 硬铬涂层完全类似的颜色，这种颜色对于洗浴间设备的装饰涂层来说也是需要的。

新的颜色为了产生三元氮化物外加另一种金属或非金属（见表 11.3-15），结果导致色调降低。图 11.3-7 给出了 Zr 为基底的氮化物合金的颜色与不同熔合元素之间的关系。可以看出，用来调整其颜色与不同的瑞士金本位相匹配的只有（Zr、V）N 的颜色。一般来说，所沉积的这些涂层的光亮度，随沉积时反应气体流速的增加而减小。涂层表面的粗糙度不仅随其光泽而变化，同时也随其彩色值而变化。这一结论可由沉积于具有不同程度表面粗糙度基底上的 TiN 涂层给予证明。

在恒定条件下沉积不同厚度的 ZrN 涂层表明，它们具有常量的 Zr 与 N 的原子浓度比（即 Zr:N = 0.47 ~ 0.48)，但是其 L * 、a * 、b * 的值有着明显的不同。这些涂层颜色变化的同时也伴随着其 XRD 谱的变化。由此可知，这些涂层颜色变化的主要原因在于其结构上的变化。在较低氮气流速状态下所沉积的（Zr，Y）N 涂层的化学计量和结构，随氮气流速的增加呈现出强烈的变化。比较增加另一种或第三种金属的效应可知，只有将钇作为第三种金属［如（Zr，Y，Al）N 四元氮化物］时，其扩展的彩色谱与氮气的流速有关［例如（Zr，Y，A）N]。

表 11.3-15　靶材料的成分（摩尔分数）　%

基底	V	Cr	Al	Y
Ti	30	—	50	—
Ti	50	—	—	—
Zr	10	5	10	20
Zr	20	10	20	—
Zr	—	40	—	—

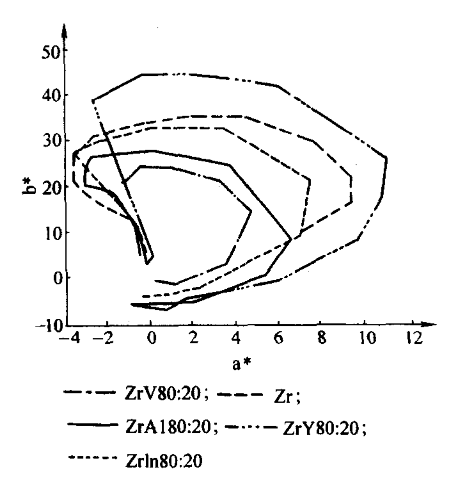


图 11.3-7　Zr 为基底的氮化物合金颜色与熔合不同元素之间的关系

在非常低的氧气流速下沉积的（Ti，Al）ON 涂层产生了很有前途的涂层颜色，但是该涂层的结构、成分以及化学结合度不稳定，经几小时或几天后该涂层的正常颜色则变为金属灰色。目前正在进行这一颜色变化原因机理的研究。在高反应气体流速下所观察到的涂层部分附加的颜色，是由于

干涉效应而引起的。靶表面发生的有害反应（即氧化反应）将会导致涂层的沉积速率较低，此时所沉积的涂层是透明的或半透明的。干涉效应所测量的该涂层的椭圆数据 tan（φ）和 $\cos\delta$ 常常表现出一种调制性。

（6）贵金属顶层涂层

对于金黄色的生活必需品，为了获得金黄色合金的光泽在硬涂层上面至少沉积一层 100 nm 厚的镀金材料，符合现代工艺规范。它们是常规情况下通过使用不同昂贵价格的金溅射靶来实现的。例如，使用同一个靶反应沉积 AuV 合金，可沉积出具有不同金黄色的涂层。

由反应溅射法沉积颜色可调金涂层的一种新型无镍金合金靶[x(AuV)%]。实验发现，这种涂层的耐磨损性能要比 ECD 金涂层的耐磨损性能高出 3 倍多。

标准的和无变态的 ECD 中间层系统到目前为止，对于 ECD 沉积来说镍或含镍合金已是现代科技水平的标志。就变态反应的危险而论，镍会引起很多的严重问题。按 1988 年丹麦标准或德国的标准，在模拟渗出的溶液中检验测试镍表明，镍会渗入金属的内部，镍顶层的 PVD 硬涂层具有的针孔，也没有得到解决。采用 NiPd 膜层后其质量可以得到改善。直接与人体皮肤接触的应用中，这一改善膜层质量的方法是不适用的。黄铜上的标准膜层系统是在黄铜基底上电镀 7 μm 厚的镍膜层之后再加镀 0.4 μm 厚的 PVD 顶层涂层组成的。德国批准的一项专利提出了一种改进的膜层系统，在第一层 ECD 镍膜层之上沉积第二层厚度为 1～1.5 μm 的 ECD-NiPd 涂层。具有一层 PVD 装饰涂层的涂层系统能保护黄铜和铝合金系统具有更好的抗腐蚀的性能。图 11.3-8 给出了由 GDOS 测得这一涂层系统的成分随膜层深度的分布图。该膜层系统也适于由模铸锌制备的基底。人们发现，在铸件涂层的下面有针孔。对于装饰硬涂层来说，只有高质量的模铸基底才能满足膜层不具有针孔的这一要求。

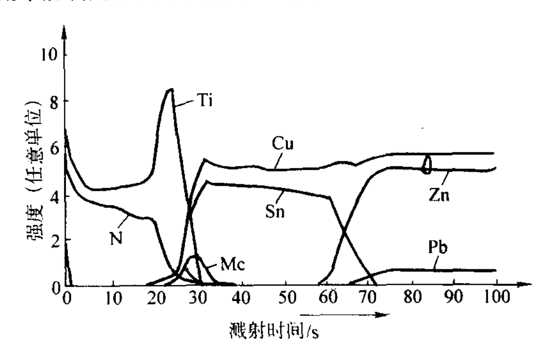


图 11.3-8 由辉光放电光谱测量的黄铜基底上 TiN-Ti-CuSn 涂层系统成分分布与深度之间的函数关系

1.4 超硬薄膜的性质和应用

超硬膜通常是指硬度超过 40 GPa 的固体薄膜。它们具有高的硬度、优异的抗摩擦磨损性能、低的摩擦因数和热膨胀系数以及高的热导率。这类薄膜的硬度可分为本征硬度和非本征硬度。具有本征硬度的超硬膜主要有金刚石、类金刚石、c－BN、B_4C 和一些三元化合物 B-N-C 等。金刚石和 c－BN 是持久本征硬度涂层。但金刚石薄膜在加工温度下易于与氧和铁材料反应，妨碍了其在高温下刀具的应用。c－BN 在铁中的溶解很少，并有较低的氧化速率，被认为是理想的刀具超硬涂层。然而事实证明，c－BN 的合成非常困难，短期内难以获得实际的应用。非本征硬度超硬薄膜其超硬性和力学性能取决于它们的显微结构，由 Koehlen1970 年提出两种不同材料形成超晶格涂层，具有超硬度和超模量效应。诸多周期为几个纳米的超点阵涂层，其硬度超过40 GPa，显示了其超硬性特征。另外一类研究较多的是纳米复合超硬膜，组成多相的粒子，均在纳米尺度范围，材料的纳米尺寸效应起关键作用。这里主要介绍类金刚石薄膜、立方氮化硼、碳氮膜、纳米多层膜和纳米复合膜。

碳系列超硬膜包括金刚石薄膜、类金刚石、C_3N_4、B-C-N 体系等，也有人把立方氮化硼等类似的薄膜也列入此类。金刚石薄膜的硬度根据其品质，一般在 80 GPa 以上，最近日本研究人员获得金刚石硬度达到 140 GPa。金刚石薄膜将作为专题在后面介绍。

（1）类金刚石薄膜

1）类金刚石膜的结构　类金刚石薄膜是近年来研究较多的薄膜材料，与组分相关的硬度可从 20 GPa 变化至 80 GPa。类金刚石是由 sp^2 和 sp^3 杂化的碳原子共同组成的非晶体。因此，随着杂化状态的变化，其结构随之而改变，并由此而决定了类金刚石薄膜的力学、光学和电子学性能。由于制备技术的多样性，其命名也复杂，如 DLC、a－DLC、a－C、a－C：H、Ta－C（sp^3 含量大于 85%）、a－D、i－D 等。甚至有人将包括金刚石、C－N 在内的碳基超硬材料统称为类金刚石。一般认为类金刚石的 sp^3 含量在 40% 以下，而四面体碳（Ta－C）的 sp^3 含量在 85% 以上。

类金刚石是一种主要由 sp^3 和 sp^2 键组成的混杂亚稳态碳材料。Anderson 和 Mori 等人对不同方法制备的 DLC 进行透射电子衍射（TED）研究，证明了这种膜是一种非晶材料，其中存在金刚石相（sp^3）。通过不同样品的 Raman 光谱可以看到，DLC 具有下移的 G 峰，是一展宽的“馒头”峰，但 D 峰不明显或只呈现一个微弱的肩峰。这表明，DLC 是一种包含 sp^3 和 sp^2 键的结构，膜的属性主要是由两种键的比率决定的，DLC 膜含有大约 40% 的 sp^3 键，而在大约 100 eV 离子能量下制备的 ta－C 中 sp^3 键可达 87%。Robertson 等描绘出由 sp^3、sp^2 和 H 成分组成的三元相图（如图 11.3-9 所示），相图说明了类金刚石的混杂特征。一般情况下不同的制备方法决定了材料的基本性质及图中所处的位置。其中关键因素是：等离子体中各种粒子的种类和轰击能量。通过用核磁共振（NMR）和电子能量损失谱（EELS）测量各组态的百分含量，表明类金刚石主要是由 sp^3 和 sp^2 组态组成的，sp^1 含量很少。同时，通过核磁共振法检测到类金刚石中氢的存在，并可以比较精确的确定其相对含量。

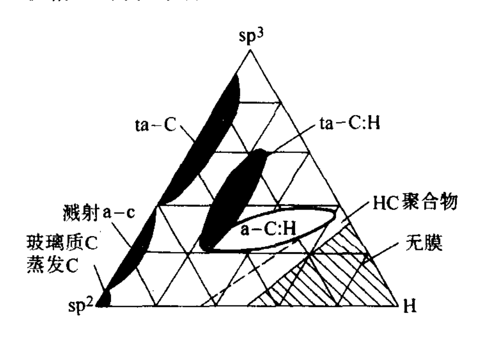


图 11.3-9 由 sp^3、sp^2 和 H 成分组成的三元相图

2）类金刚石膜的属性

① 力学性质。类金刚石膜具有高硬度和高弹性模量，不同的沉积方法制备的 DLC 膜硬度差异很大，沉积的工艺参数对 DLC 膜的硬度也有影响，膜层内的成分对膜层硬度也有一定影响。但是类金刚石膜也有很高的内应力，薄膜的内应力是决定薄膜的稳定性和使用寿命并影响性能的重要因素，而且内应力也会限制膜的厚度。压应力是由所含的氢造成的，促使 sp^3 和 sp^2 的比例变小（会影响膜的性能），研究发现含氢量小于 1% 的类金刚石膜应力较低，另外膜厚的均匀性对内应力也有影响。通过在膜中掺杂 N、Si、O 或金



属内应力可以减小，然而内应力减小会影响到硬度和弹性模量。近来有很多人用梯度膜来改良类金刚石膜的内应力，取得了良好的效果。DLC膜具有优异的耐磨性、低摩擦因数，是一种优异的表面抗磨损改性膜。关于类金刚石膜的文献显示，DLC膜的低摩擦因数及超低磨损是由交界层的低剪切应力决定的，也被测试环境影响。DLC膜的摩擦因数值有很大跨度，这是由膜的结构和组成变化造成的。同时，膜的交界面有润滑作用，通过加入氢能提高润滑作用，而加入水或氧会限制润滑。超高真空中发现，DLC膜中氢的含量超过40%门限时能获得很低的摩擦因数，但过多的氢存在将降低膜与机体的结合力和表面硬度，使内应力增大。

② 电阻率及耐腐蚀性。表面电阻率是衡量膜层耐蚀性的重要指标。类金刚石膜表面电阻高，在腐蚀介质中表现出极高的化学惰性，从而保护基底金属免遭外界腐蚀介质的溶蚀。一般含氢的DLC膜电阻率比不含氢的DLC膜的高，这也许是氢稳定了sp^3键的缘故。沉积工艺对DLC膜的电阻率有影响，另外离子束能量对类金刚石膜层电阻率也有较大的影响，随着离子束能量增加电阻率增大。

③ 光学性能。DLC膜在可见光区通常是吸收的，但是在红外区具有很高的透过率。DLC膜光隙带宽度E_0一般在2.7 eV以下。E_0对沉积方法及工艺参数比较敏感，在用ECRCVD法制备DLC膜时，E_0随着沉积气压的增高而增大。DLC膜的折射率一般在1.5~2.3，磁控溅射制备DLC膜时，折射率随溅射功率的增加而缓慢增加，随溅射氮气压力升高而降低。

④ 稳定性。含氢和不含氢的DLC都是亚稳态的材料，热稳定性很差，通过热激发或光子、离子的能量辐射，它们的结构将向类石墨化方向转变，加热含氢DLC将导致氢和CH_x的释放。一般在400℃开始，甚至更低，这与沉积条件和膜中的掺杂物有关，由于成分组成的变化将使材料面积和属性发生变化，限制了DLC在超400℃环境中的应用。DLC的热稳定性一般是和氢的释放相关的，进而导致结构塌陷为更多的sp^2键网络，使材料石墨化。有报道说热激发也诱发了Ta－C膜的变化，使sp^3键转化为sp^2键，释放在低温100℃开始，在600℃则完全释放，热释放减少了Ta－C膜的内应力，增加了它的电传导性。

3）类金刚石的应用

① 力学性能上的应用。利用DLC膜的硬度及抗化学腐蚀性，将其应用于防止金属化学腐蚀和划伤方面。①从大钢片到小铁钉、丝锥、插入式机械工具被镀上DLC膜后，它们中一些可以暴露空气中长达7年之久而无损坏。美国的Gillette公司推出新产品——镀类金刚石膜的“MACH3”的剃须刀片，它利用了类金刚石膜的耐磨性和润滑两方面特性，使剃须刀更加锋利、舒适。②类金刚石膜还可以作为磁介质保护膜。将磁盘、磁头或磁带表面涂覆很薄的类金刚石膜后，不仅可以极大地减小摩擦磨损和防止机械划伤，提高这些磁记录介质的使用寿命；而且由于类金刚石膜具有良好的化学惰性，使抗氧化性提高，稳定性增强。在应用上类金刚石另一个令人感兴趣的机械属性是疏水性和低摩擦性，例如：在汽车发动机中的移动部件上镀膜，可以使磨损率降低。

② 电子器件上的应用。在散热器上的应用：DLC可以作为芯片的铜片散热器的绝缘电阻，散热器的铜瓣后端与芯片相连，首先镀层镍，然后是无定形氢化硅，最后是DLC层，这个膜能防止通常功率下膨胀系数不匹配而引起的铜片抓痕。

将类金刚石膜应用到电路制造及电子器件上：①类金刚石在超大规模集成电路（UL S I）芯片的制造上可以发挥其潜在应用优势，将类金刚石膜用作光刻电路板的掩膜，不仅可以防止在操作中反复接触造成的表面机械损伤，而且还允许用较激烈的机械或化学腐蚀方法去除膜表面污染物而不形成对膜表面本身的破坏。②由于DLC和FDLC（含氟或氟化DLC）有低的介电常数K，因此引起了科研工作者的研究兴趣。UL S I超大规模集成电路的BEOL（线后端）互联结构需要低K值的材料来改善其属性。通过调整其沉积条件，可获得介电常数在2.7～3.8的DLC膜和$K<2.8$的FDLC膜。对于BEOL互联结构，低K值的DLC膜是很好的选择。③采用碳膜和类金刚石膜交替出现的多层结构可构造具有共振隧道效应的多量子阱结构，具有独特的电特性，已被应用于微电子器件上。

将类金刚石膜用在平面发射显示上：平面板场发射显示（FED）用Mo或Si尖来发射电子激发磷荧光，这个尖需要获得高电场来发射电子，类金刚石的氢化表面有负电子亲和力和化学惰性的性质，因此类金刚石有潜力作为FED的电子发射器。因为膜中含氢，DLC膜已经被发现能增强金属尖的发射电流，氮的掺入增强了这一效果，这可能是减少了sp^3键，从而降低了门限电场。实验证明表面硬度也很强地影响DLC的场发射效果，因此有些人认为：类金刚石或其他形式碳膜的场发射性不是和材料的电子亲和力相联系的，而是由膜的纳米硬度控制的。

③ 光学上的应用。利用类金刚石膜的可见光吸收和红外透过性能，可以用在锗光学镜片上和硅太阳能电池上作为减反射膜，这种膜有很高的电阻率、化学耐腐性和抗磨损性。①由于类金刚石膜具有极高的红外透过率因此可以采用类金刚石膜作为Ge、ZnS和ZnSe等基片上的减反射膜。Holland教授和Spear教授制备了一些这样的膜，这些样品显示了很好的红外属性，虽然易脱落，但是随着大量实验和过渡层的发展，已经应用到工业上。②对于任何一个高效的光热转换过程都必须有很大的太阳辐射吸收能力和很小的热损失，几种可供选择的膜（用硅、锗或类金刚石）沉积到抛光后的金属基体已被提出。通过实验比较，单层类金刚石膜有最好的光热转换效率。

由于类金刚石膜具有良好的光学透过性和适于在低温沉积的特点，因此类金刚石可以作为由塑料和聚碳酸酯等低熔点材料组成的光学透镜表面抗磨损保护层。类金刚石光学隙带范围宽、室温下光致发光和电致发光率都很高，有可能在整个可见光范围发光，这些特点都使得类金刚石膜成为性能极佳的发光材料之一。

④ 医学上的应用。目前为止，碳的不同形式已被用到生物医学领域，生物组织能够很好地与注入的碳组合在一起，支持一个持久的耐用的界面，血液在碳表面形成一个蛋白质层以防止血液凝块的形成。实验表明用作人工心脏瓣膜的不锈钢或钛合金表面沉积了类金刚石膜的涂层能同时满足力学性能、耐腐蚀性能和生物相容性要求，从而提高了这些部件的使用性能。由于类金刚石有良好的硬度和摩擦性能，被用作人工关节承受面的抗磨层。另外，用镀碳的纤维做的片状薄假体，在人体中的实验显示了很好的抗凝血性，而且碳纤维的植入能够加快组织生长，也可用于韧带修补。用镀DLC膜的矫形针在羊体中的实验表明：镀DLC膜的矫形针减少了组织的收缩和其后的感染。近来有人用镀DLC膜的矫形螺栓在人体内进行了长期的实验，结果证明了镀膜的工具没有任何腐蚀，并且被植入者没有任何不良反应。

（2）立方氮化硼

立方氮化硼c－BN是一种有趣的Ⅲ－Ⅴ族化合物，其分子结构与金刚石类似，物理性能也与金刚石十分相似。c－BN是已知材料中硬度仅次于金刚石的超硬材料，摩擦因数小，具有极高的耐磨性，同时还具有很高的电阻率（10^{12} Ωcm）和绝缘强度，以及良好的热导率。和金刚石相比，c－BN的显著特点是高温化学稳定性，在1 400－1 800℃范

围内保持化学性质不变，而金刚石膜在700℃即发生显著氧化。c－BN可被掺杂成n型和p型半导体，而金刚石掺杂n型很困难c－BN还具有高于金刚石的光学带隙。c－BN在机械、电子和光学领域具有很大的应用潜力。因此，c－BN膜的发展十分迅速。

1）c－BN膜的结构　氮化硼（BN）存在四种晶体结构：六方氮化硼（h－BN）、密排六方氮化硼（w－BN）、立方氮化硼（c－BN）和层状氮化硼（t－BN）。六方氮化硼（h－BN）为软石墨状结构，密排六方氮化硼（w－BN）具有六次对称的纤锌矿结构，立方氮化硼（c－BN）为硬立方闪锌矿结构，层状氮化硼（t－BN）结构与六方氮化硼（h－BN）类似，也是层状 sp^2 的石墨状结构，但层间距离不同，h－BN增大距离就是t－BN。c－BN和w－BN都具有 sp^3 键结构，w－BN是低温高压形式的氮化硼，c－BN在高压下是稳定相，在室温常压下是亚稳相，图11.3-10给出了几种BN的相关系。

用各种气相方法制备的c－BN膜中，有可能存在h－BN或w－BN相。也有可能形成c－BN或h－BN镶嵌在非晶态BN中的结构，但这些同素异构都存在短程有序，sp^2 代表h－BN，sp^3 键代表c－BN或w－BN，这对BN膜性能有很大影响。

研究BN膜结构常用X射线衍射法，电子衍射法，电子能量损失谱，IR谱、Raman谱、SVP谱以及光学性质测量。由于硼和氮原子对X射线散射较弱，对于很薄的膜，衍射峰的强度很弱，故X射线衍射法使用较少。选区电子衍射花样可以显示c－BN和h－BN的结构，但膜中择优取向会改变衍射线的相对强度。目前，使用最多的是IR吸收谱。这种方法简单，提供近邻结合态的信息。对于混合的BN膜，由于立方相在1 080 cm^{-1} 有强烈的吸收带，六方相的B－N键对应1 390 cm^{-1} 吸收带，B－N－B键对应780 cm^{-1} 处的吸收带。

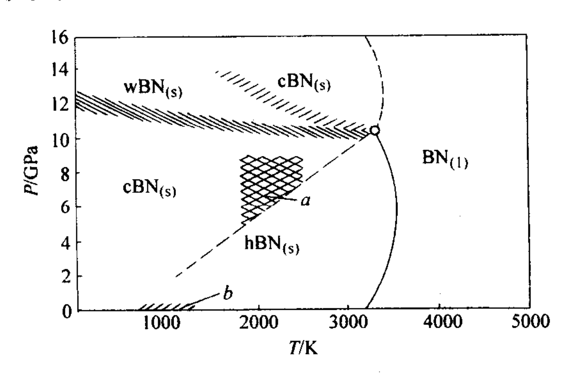


图11.3-10　BN相关系图

2）c－BN的性能

① c－BN力学性能。c－BN膜具有极高的硬度和耐磨性。Mineta用激光烧蚀法制备c－BN的硬度为3 800～4 600 GPa，在 Si_3N_4 和WC－Co基体上沉积c－BN，耐磨性分别提高了2 116倍和2倍。Inagawa用反应蒸镀法制备的c－BN，硬度为5 500～6 300 GPa，用不锈钢作对磨材料，在室温空气中的摩擦因数为0.35，在真空度为 1.7×10^{-3} Pa，温度为400℃的情况下，摩擦因数为0.02，同时发现在c－BN和Si基体间加入氮化硅中间层可大大提高结合强度，当温度从330℃升高到600℃时，用划痕法测定结合强度，临界载荷由70 N增加到100 N。Yu发现反应蒸镀法制备的c－BN膜硬度为4 000 GPa，在真空中的摩擦因数仅为0.009。Luthje用射频反应溅射法制备c－BN，当Ar与 N_2 混合气体中 N_2 含量大于60%时，可获得硬度为60 GPa的c－BN膜。

膜的内应力和结合强度是影响膜实际应用的重要参数。Yamashita发现用离子辅助沉积法在Si基体上沉积c－BN时，另用一高能（7 keV）的氮离子轰击生长c－BN膜面，加宽c－BN与Si基体间界面，提高结合力。而膜的内应力取决于实验参数，对于化学气相沉积，取决于 NH_3 与 B_2H_6 的含量和沉积温度。Adams发现，当 NH_3 与 B_2H_6 流量比小于0.3时，c－BN膜表现出张应力，超过0.3时，则为压应力。当基体温度高于340℃时，可制备低应力的c－BN膜。Dana发现，对于含氢的BN，氢含量对应力有很大影响，当氢含量低于21at%时，膜处于张应力，当含量为24at%时，膜表现为压应力。

② c－BN膜的热学性能。热学性能包括热稳定性和热导性。c－BN膜具有极高的热稳定性。Motojima[41]发现，在600℃以上温度沉积的c－BN膜，在空气中加热到750℃时，质量仅减少12.2%。Hirayama[42]也发现，当沉积温度高于1 000℃时，在 H_2 或 N_2 气氛中加热到1 250℃，且保温几十小时，对c－BN膜的晶体结构没有影响。

c－BN膜具有很高的热扩散系数。Pryor用激光烧蚀法制备的c－BN，其热扩散值为5.4 cm^2s^{-1}，最大扩散系数为9.5 W/（cm·K），而Si的热扩散系数只有1.7 W/（cm·K）。金刚石薄膜的热导率为8.9 W/（cm·K）。

③ c－BN膜的电学性能。c－BN膜具有良好的电绝缘性。研究发现c－BN膜在室温的电阻率为1 017 Ωcm，在200℃时为 10^4 Ωcm，介电常数为8，介电击穿电场强度达 10^7 Vcm^{-1}。Cameron[45]发现热丝辅助PACVD法制备的c－BN膜的电阻率 $3.24\sim33\times10^2$ Ωcm，击穿电压为 $8\sim40\times10^5$ V/cm。

④ c－BN膜的光学性能。在可见光范围内，理想的c－BN是高度透明的无色薄膜，随着B/N原子比的增加，颜色逐渐变成浅黄色，深棕色或浅金黄色，光学带隙位于3.3～6.2 eV之间，折射率为1.5～2.8。发现，当沉积温度高于1 000℃时，在 H_2 或 N_2 气氛中加热到1 250℃，且保温几十小时，对c－BN膜的晶体结构没有影响。

3）c－BN膜的应用

① 机械领域的应用。c－BN膜在机械领域主要用于刀具和工具表面作为耐磨涂层。c－BN具有超高硬度，沉积于高速钢或碳化物刀片上，可用来加工各种硬质材料。且c－BN膜具有高温化学稳定性和热导率，在切削过程中不易崩刃或软化，可提高加工表面的精度和光洁度。在真空中具有很低的摩擦因数，可用作太空中的固体润滑膜。

② 电子领域的应用。c－BN膜在电子领域的应用包括以下几个方面：

作为MIS记忆二极管的绝缘层，Al/BN/Si结构显示良好的伏安特性。作为基于Ⅲ－Ⅴ族化合物（GaAs等）的MIS结构的绝缘膜，适用于高频设备。c－BN具有稳定的非欧姆场电导性，厚度小于100 nm的膜可用于集成电路作为薄膜可变电阻或限压器。

利用c－BN膜高的光学透过性，可用作X射线光刻掩模的透光基体。

立体氮化硼（c－BN）膜在制备方法和应用方面已经取得了很大进展。但是c－BN膜中存在很大内应力，这就减弱了膜与基体的结合强度；另外，低的沉积速率，高的沉积温度，以及c－BN中 SP^3 键含量不稳定。这些都限制了c－BN膜在工业上的进一步应用。c－BN膜的发展趋势是在低温下高速大面积沉积高质量的c－BN膜，同时作为半导体材料在电子领域得到进一步应用。

（3）CN_x 薄膜

CN_x 薄膜的研究热潮源于对 C_3N_4 优异性质的兴趣。C_3N_4 的概念首先由Sung等提出。Cohen等理论计算认为其β相硬度可能与金刚石相近或高于金刚石。C_3N_4 也有多种相，

类似于 Si_3N_4。C_3N_4 可能有几种多型体：①石墨型 C_3N_4，CN 原子以石墨层的 *ABAB* 方式堆积；②与 Si_3N_4 相似的 α 和 β 相；③含有 C 空位的闪锌矿型结构，它类似于 α－$CdIn_2Se_4$ 的赝立方结构；④立方结构；⑤另外两种类石墨的菱面体结构。Teter 等利用第一性原理计算出 α，β，赝立方型及立方型 C_3N_4 的体模量分别为 425，437，448，496 GPa。但化学计量的 C_3N_4 的合成非常困难，虽然许多文献报道了 C_3N_4，目前对其判别依据并不是很有力。另一方面，一些研究者对 C_3N_4 的存在提出了质疑，理由是：①金刚石在 c－BN（111）面上的外延生长实验表明 C—N 键难以形成，表明只可能有局域 C—N 单键存在；②材料的硬度与切变模量密切相关；③用 X 射线衍射结果鉴定物相有时不完全可靠；④一些实验测得高硬度的材料可能是含氮杂质的Ⅰa 或Ⅰb 型金刚石。

CN*x* 薄膜的制备方法主要有：C 沉积过程中的 N 离子轰击；C 的化学输运，包括直流等离子体弧喷射；激光工艺，含激光烧蚀、反应激光沉积和激光诱导反应淬火；N 轰击的碳束与碳蒸发；等离子体增强 CVD；无衬底偏压的反应溅射和有衬底偏压的反应溅射；热丝 CVD 等。中国科学院物理研究所王恩哥用偏压辅助热丝 CVD 方法制备了 CN 纳米晶，并利用扫描电镜观察其六方柱形形貌。Badzian 等用微波 CVD 法获得了具有类似形貌的 SiCN 薄膜，其硬度与 c－BN 相近，其 C 含量小于 6at%。晶体结构的形成在沉积过程中完成，沉积后的热处理和挤压均不能实现晶化；CN＋N 源要比 C＋N 源好，原子 N 和 CN 源要比分子 N 好；避免使用碳氢化合物的离子和基团；生长区到达的 N/C 比应大于 3；离子原子比也很关键，但最佳值与实验条件有关。大于 5 eV 的离子轰击将影响膜中 N 的含量，并使 sp^3 键的形成减少；晶态 C_3N_4 的形成可能需要高的氢或氮浓度，H 的存在增加了化学刻蚀的速率；高原子氮的浓度比 NH 更有利，因为后者倾向于刻蚀 CN；衬底温度应高于 800℃，衬底效应也很重要。

张永平等获得了较好的 CN 薄膜（如图 11.3-11 所示）。由 SEM 照片可知，薄膜由六棱晶棒组成，宏观上是连续光滑的，可以观察到大部分薄膜明显由晶粒组成，并比较致密。XRD 和 TEM 结果表明，薄膜的结构主要有 α－C_3N_4 和 β－C_3N_4 相，成分接近理论值，N、C 原子比接近 4∶3。FTIR 谱也表明，薄膜中有 C－N 单键存在。

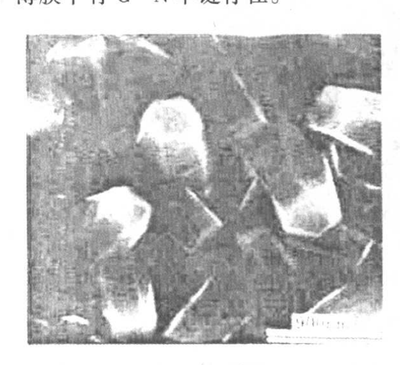


图 11.3-11　SEM 下碳氮薄膜的表面形貌

（4）纳米超硬多层膜

多层化结构起初主要用于半导体和光学仪器，现在逐渐在超导和磁记录等领域显示其重要性。耐磨和耐腐蚀保护涂层的多层化不仅能够提高硬度，而且涂层的韧性和抗裂纹扩展能力得到了显著改善。由于多重界面，多层结构的物理和力学性质强烈地依赖界面性质，并对制备方法和生长条件非常敏感。特别重要的结构性质包括界面韧性、内扩散、纳米结构、单层取向和界面的共格特征。

许多研究结果证明，当调制周期在微米尺度范围内时，多层膜的硬度按照 Hall－Petch 方程随调制周期的减小而上升，其机制为 Hall－Petch 效应。当在纳米米尺度范围内时，硬度曲线出现峰值，其机制尽管有理论分析但仍需进一步阐明。此外，还证明多层结构能够改善韧性，提高耐腐蚀性和抗开裂性并能细化晶粒。

纳米多层膜尤以 PVD 方法易于获得，可通过开或关闭不同的源、屏蔽不同源或者是工件旋转经过不同的源，这些源可以是金属、碳化物、氧化物、硼化物，它们或与通入气体发生反应或直接沉积在工件表面。脉冲电源的迅速发展为非导体的溅射提供了有力的支持。磁控溅射是最为常见的工艺方法，包括直流多靶、射频、非平衡、单极和双极脉冲磁控溅射均得到了纳米超硬多层膜。也有磁控与过滤电弧、电弧与激光、PVD 和 CVD 技术的结合等方法。

人们对纳米多层膜超硬度和超模量效应在材料学理论范围提出了不少比较合理的解释。其中 Koehler 早期提出的高强度固体设计理论及后来的量子电子效应[60]、协调应变效应、界面应力效应[62] 等从不同角度对纳米多层膜的力学性能进行了解释，但这些理论均不能完全解释在实验中观测到的现象。

纳米多层膜具有高硬度的原因有：晶界位错像力，组成的结构差异和获得高压应力等。层数对于硬度的影响至少有 4 个物理的原因使硬度提高，相界阻止位错的迁移和裂纹的扩展；单层厚度非常之小；由于点阵错配使位错密度增加，可能更适于存在残余应力。

纳米超硬多层膜主要有几种形式。

1）氮化物-氮化物；TiN-VN，56 GPa，TiN-VNbN，41 GPa，TiN-NbN，51 GPa。

2）氮化物-碳化物，TiN-CN_x，45～55 GPa，ZrN-CN_x，40～45 GPa。

3）碳化物-碳化物 TiC-VC，52 GPa，TiC-NbN，45～55 GPa，WC-TiN，40 GPa。

4）氮化物或碳化物-金属，TiN-Nb，52 GPa，（TiAl）N-Mo，51 GPa。

5）氮化物-氧化物，TiAlN-Al_2O_3。此外还有加入 TiB_2，BN 等。

M.Shinn 等用磁控溅射制备了 TiN-NbN，TiN-VN，TiN-VNbN 超点阵薄膜，调制周期范围为 $\Lambda = 1.6 \sim 450$ nm，TiN-NbN 在 $\Lambda = 4.6$ nm 有最大硬度 4 900 kg/mm^2，相对与它们的单层膜的硬度有了大幅度的提高，TiN＝21 GPa，NbN＝14 GPa。所解释的原因是在两种膜中位错的线能量有差异，并阻挡位错的运动，另一个原因是，界面的共格应变，共同的作用，使硬度得以显著提高。

Zeng 研究了用非平衡磁控溅射方法制备 TiN－NbN 超点阵涂层，讨论了氮气分压与偏压对膜层结合力和纳米压痕硬度的影响，在调制周期为 $\Lambda = 7.3$ nm，偏压为－50 V 时，获得了最高硬度（纳米压痕硬度为 48 GPa）。

防止内扩散和抗高温氧化是超硬纳米多层膜形成复合纳米多层是必然的趋势。（TiAl）N/Mo 在调制周期为 6 nm 时的硬度为 51 GPa，其中 Al 的加入将使其获得更高的使用温度。利用高分辨电镜对（TiAl）N-CrN 超硬膜的摩擦磨损研究表明，氧化物的存在起重要作用。

在工业应用中要保证所有超点阵涂层具有相同的厚度是非常困难的，特别是在复杂形状的零件。由于高的服役温度，由此而形成的相邻层界面元素的内扩散也会引起硬度的变化。因而，采取有效措施拓宽最大硬度调制周期的范围，有十分重要的意义。拓宽多层膜硬度峰值的调制周期范围将区域向更大单层厚度扩展，使多层膜的超硬度在实际应用中得以实现，详见第 13 篇。

（5）纳米超硬复合膜

纳米复合膜是一种在薄膜基底上有纳米尺寸单晶金属或粒子的纳米复合材料。这种超细结构的材料表现出异常的电子输送、磁、光、超导和力学性能。S. Veprek 提出了纳米晶－无定形材料的超硬膜。他认为，在纳米晶尺寸小于 10 纳米时，位错增殖源不能开动，无定形相对于位错具有径向排斥力，可阻止位错的迁移，即使在高的应力下，位错也不能穿过无定形晶界基体。另一方面，无定形材料可以较好的容纳随机取向的晶粒错配，这种材料表现为脆性断裂强度，硬度和弹性模量成比例，其强度由纳米裂纹的临界应力所确定。由此他提出了超硬膜的设计原则：①采用三元或四元化合物，在高温下使其发生析晶，从而达到成分调制；②采用低温沉积技术，避免异质结构在小调制周期易出现的内扩散现象，不使硬度下降；③为容纳多晶材料中自由取向晶粒错配，两种材料中各组分的晶粒尺寸需控制在纳米范围，接近晶相稳定态的极限。按此思路制备的纳米 TiN 晶粒和无定形 Si_3N_4 组成的纳米混合膜的硬度为 55 GPa，而且这种超硬膜的热稳定性和抗氧化性能可达到 800℃。获得的 nc－TiN/a－Si_3N_4/a－&－nc－Ti－Si_2 混合膜的硬度超过 100 GPa，用纳米压痕方法，载荷为 50～70 mN，硬度为 100 GPa ± 20 GPa，当载荷为 100 mN 时的硬度是 90 GPa，此时压痕的深度超过了膜厚的 7%，膜厚度为 3.5 μm，此时软衬底对硬度起到了重要作用。而纳米金刚石的硬度在载荷为 30 mN 和 50 mN 下的硬度为 103 GPa ± 22 GPa 和 83 GPa ± 15 GPa，载荷增加硬度急剧降低。另外这种混合膜显示了高的弹性恢复和韧性。即使压痕深度 4.6 μm 超过了膜厚度 3.5 μm，也仅在压痕坑中出现环状裂纹，而没有对角裂纹。图 11.3-12 为混合膜和金刚石膜的压痕曲线，图 11.3-13 为混合膜的压痕形貌。这类混合膜还具有高的热稳定性，当尺寸小于 3 nm 时的再结晶温度为 1 150 ℃，尺寸大于 5 nm 时的再结晶温度为 850℃。类似的超硬膜还有 nc－W_2N/a－Si_3N_4、nc－VN/a－Si_3N_4、以及（Ti－Al－Si）N。Ti－B－N 和 Ti－B－C 形成的纳米复合膜分别由TiN－TiB_2 和 TiC－TiB_2 组成，随膜中组分的不同，涂层硬度可在 50～70 GPa 之间变化。

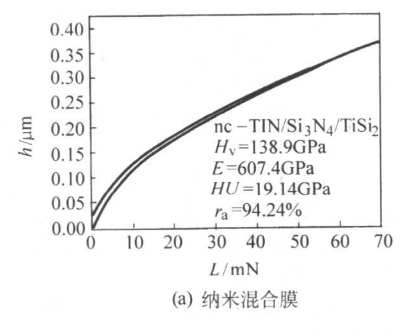
纳米混合超硬膜主要分为两类：

1）nc－MeN/氮化物，nc－TiN/a－Si_3N_4，TiN/BN。

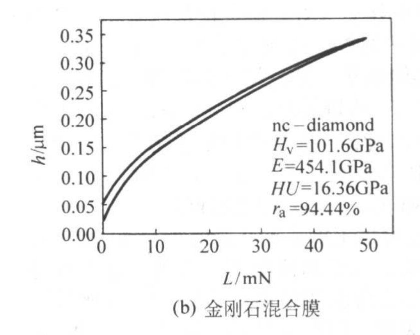
2）nc－MeN/金属，ZrN/Cu，ZrN/Y。

Me = Ti，Zr，V，Nb，W，nc－为纳米晶，a－为非晶相。

几乎所有纳米超硬膜都处于非平衡状态，大量界面和点阵缺陷的存在，使其处于高自由能状态。热激活过程必然导致内扩散和再结晶，使超硬膜的性能发生变化。尽管 TiN－NbN 和 TiN－ZrN 复合膜在 800～1 000℃是稳定的。但 TiN/NbN 和 TiN/ZrN 在室温下时效 1～2 年，硬度发生了变化。稀土元素的加入可减小晶粒尺寸，并能起到稳定尺寸的作用。超硬膜的退化对其应用将产生重要影响。如何理解这种现象和发展恰当的理论来解释，对纳米多层膜和复合膜的应用有重要的意义。

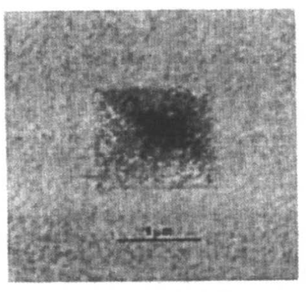


(a) 纳米混合膜

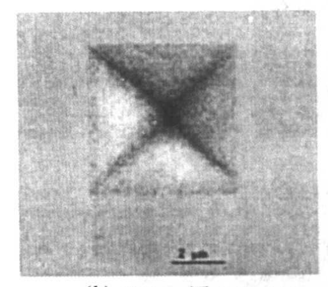


(b) 金刚石混合膜

图 11.3-12 纳米混合膜和金刚石膜的压痕曲线



(a) 3.5 μm, 100mN



(b) 10.7 μm厚，100mN

图 11.3-13 纳米混合膜压痕形貌

2 电磁功能薄膜的制备和应用

在现代信息、能源和机电领域，电磁功能薄膜已得到广泛的应用，常见的电磁功能薄膜有：超导薄膜、铁电薄膜、压电薄膜、热电薄膜和磁性薄膜。在本节中重点介绍超导薄膜、压电与铁电薄膜、磁性薄膜的物理-化学气相沉积制备技术和这些薄膜的应用。

2.1 超导薄膜（superconductor film）

（1）高温超导（high temperature superconductors，HTSC）薄膜的制备

高温超导（HTSC）薄膜的制备对研究超导机理和超导材料特性有着十分重要的作用，并直接推动实用型器件的研制。现在已可以采用多种薄膜制备技术来外延生长 HTSC 薄膜。这些技术包括：原位生长技术和非原位技术。前者是材料在沉积过程中就能生成所需的晶相；后者是材料在沉积中呈现非晶态，或者是多晶相的聚合体，需要在后续的退火过程中形成 HTS 相。不论原位生长技术还是非原位技术，都要求沉积过程在高温（650～800℃）和氧气气氛（$p_{O_2} > 10^{-2}$ Pa）下进行。相比较而言，原位薄膜生长技术的优点是能够获得相对平整的薄膜表面和能够制备多层结构。已经成功地应用于外延 HTSC 材料生长的原位薄膜技



术包括金属有机化合物化学气相沉积（MOCVD）、液相外延（LPE）和物理气相沉积技术。其中物理气相沉积技术可以实现物相所含各种成分以单一原子或单一氧化物成分的束流形式输送，能够对薄膜生长过程进行原子级的控制，可制备出多层结构。常见的制备高温超导薄膜的物理气相沉积技术有：共蒸发、分子束外延（MBE）、脉冲激光沉积、以及溅射等。

膜体组分和晶体结构是保证 HTSC 薄膜具有良好性能的两个关键问题。在制备工艺上首先要使膜体具有正确的组分，然后再使晶体结构正确。高温超导体是复杂的化合物，含有多种组分，各组元间具有严格的比例，几种不同晶体结构的物相并存，一旦发生组分和结构的缺陷，就会丧失超导性能。例如，Y-Ba-Cu-O 体系，只有 Y-Ba-Cu 等于 1/2/3，且呈正交结构，氧含量超过 6.8%时，超导临界温度，T_c，才能达到 90 K 以上。在 BiSrCaCuO 体系中，只有 $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ 的 T_c 为 110 K。而 TlBaCaCuO 体系中，只有 $Ti_2Ba_2CaCu_2O_8$ 与 $Ti_2Ba_2Ca_2Cu_3O_8$ 的 Tc 分别为 95 K 与 125 K。组分问题可以在薄膜沉积过程中加以解决，而晶格结构则需要在高温下沉积薄膜的原位热处理，或在沉积之后进行高温处理（亦称为后热处理）来解决。

HTSC 薄膜所依附的基材对其性能有很大影响，基材的选择是每种制备技术必须予以考虑的。HTSC 薄膜具有片层结构，存在高度各向异性，沿 c 轴方向的临界电流密度比平面内要小 10 倍到 100 倍，因此，HTSC 都是被制成具有确定晶轴取向的外延薄膜。只有选用晶格结构与 HTSC 匹配的适当的单晶材料作为基片，才能保证薄膜晶轴定向生长。另外，HTSC 是化学性质活泼的物质，很容易与常用的基片材料发生反应或扩散，使超导性能变坏，所用基片材料必须与 HTSC 不发生化学反应或扩散，或反应与扩散不明显。制备 HTSC 薄膜常用的基片材料有 $SrTiO_3$（STO），$LaAlO_3$（LAO），钇稳定的 ZrO_2（YSZ）和 MgO。STO 和 LAO 与 YBCO 晶格匹配好，扩散不显著，可以用来外延出很好的 YBCO 薄膜。当 YSZ 和 MgO 的晶格与 YBCO 晶格成 45°角时，可达到较好的匹配，也可外延出很好的 YBCO 薄膜。上述基材各有特点，比如：STO 的介电常数很高（$\varepsilon > 300$），介质损耗大，不宜于在微波器件中使用。LAO 与 MgO 的介电常数适中（前者≈20，后者≈10），介质损耗也很小（$\tan\delta < 10^{-4}$，77 K 下），适宜在微波器件中使用。YSZ 介质损耗较大，但价格便宜，在我国使用较广泛。LAO 存在明显的孪晶，机械强度不够。MgO 容易潮解。因此，要根据制备目的选用合适的基材。寻找新的更适宜于 HTSC 薄膜生长的基片的工作还在进行中。

1）共蒸发（evaporation）技术　共蒸发技术是最早用于制备超导薄膜的技术，到目前为止，该方法成本最低，最具工业价值。单质超导薄膜主要是由该法制备，此外，氧化物超导薄膜也可由此法制备。采用此方法制备的 RABiTS 试样的临界电流已超过 1 MA/cm²（$T = 77$ K）。作为蒸发源可以采用电子束、离子束、等离子体和热蒸镀。HTSC 各组元蒸发温度相差很远，要采用多源共蒸发。如果使用电子束为蒸发源，氧气的导入要尽量远离产生电子束的灯丝，以保证灯丝有足够的寿命。加大基片与蒸发源之间的距离，可在较大面积上获得均匀的薄膜。利用后热处理工艺，可在基片的两面同时制备高质量的 YBCO 薄膜。双面 HTSC 薄膜是制备一些微波器件的要求。在共蒸发方法中，基材的温度对所制备膜体的超导性能有很大的影响作用，见图 11.3-14。

2）脉冲激光沉积法（PLD）　脉冲激光沉积方法是应用最成功的制备超导薄膜的技术之一。PLD 的原理是利用聚焦的高功率脉冲激光束作用于靶体材料表面，使靶体材料表面产生高温及熔蚀，并进一步产生高温高压等离子体（$T \geqslant 10^4$ K），

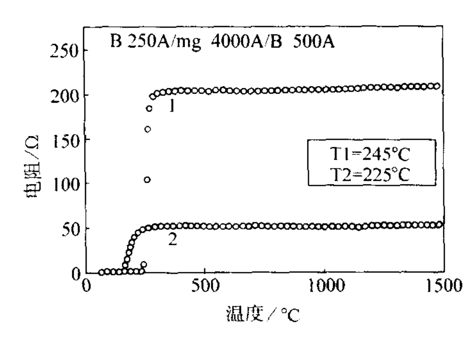


图 11.3-14　不同的衬底温度沉积样品的电阻和温度关系

这种等离子体定向局域发射并在衬底上沉积而形成薄膜。一般把这个过程分为三个阶段：首先，在靶材表面形成一个温度高达 10^4 K 以上具有致密核心的等离子体火焰，等离子体由气化的靶材元素组成。然后，等离子体定向局域发射，在激光脉冲工作时段，靶表面的等离子体火焰进一步电离，等离子体的温度和压力进一步升高，在巨大的温度和压力梯度作用下，等离子体沿靶面法线方向向外作等温发射，在激光脉冲熄灭时段，高温高压等离子体沿靶面法线方向向外做绝热高速膨胀，这个过程只有数十纳秒，具有微爆炸性质，形成一个沿靶面法线方向向外的细长的等离子体羽辉，其空间分布形状可用高次余弦规律 $\cos^n\theta$ 来描述，θ 为相对于靶面法线的夹角，n 的典型值为 5～10，随靶材而异。最后，作绝热膨胀发射的等离子体迅速冷却，遇到位于靶对面的衬底后即在衬底上沉积成膜。

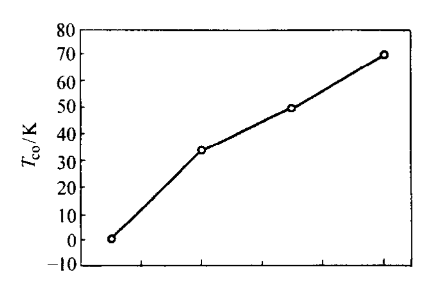
和其他制膜技术相比，PLD 主要有以下优点：①适用于多组元化合物的沉积，能简便地使薄膜的化学组成与靶的化学组成达到一致，并且能控制薄膜的厚度；②可以蒸发金属、半导体、陶瓷等无机材料，有利于解决难熔材料的薄膜沉积问题；③能够沉积高质量纳米薄膜，高的离子动能具有显著增强二维生长和显著抑制三维生长的作用，促进薄膜的生长沿二维展开，因而能获得连续的极细薄膜而不形成分离核岛；④沉积温度低，可以在室温下原位生长取向一致的织构膜和外延单晶膜；⑤换靶装置，便于实现多层膜的及超晶格的生长，多层膜的原位沉积便于产生原子级清洁的界面；⑥使用具有单晶硅辐射基片加热器和活性氧发生器的激光沉积系统，可制备出高质量双面 YBCO 超导薄膜，并有制备大面积的 YBCO 薄膜的能力。脉冲激光沉积技术在使用中应注意几个问题：①沉积的薄膜中有熔融小颗粒或靶材碎片，这是在激光引起的爆炸过程中喷溅出来的，这些颗粒的存在会大大降低薄膜的质量；②平均沉积速率较慢，随沉积材料不同，对 1 000 mm² 左右沉积面积，每小时的沉积厚度约在几百纳米到 1 μm 范围。

利用 PLD 在具有 YSZ 缓冲层的蓝宝石上生长出了 $J_c \approx 4.5 \times 10^6$ A/cm²（77 K）的 YBCO 膜。基材温度、氧分压、激光能量密度对所制备超导薄膜的特性影响很大。图 11.3-15 和图 11.3-16，为基材温度、激光能量密度对 SmBaCuO 电学性能的影响。

3）溅射法　溅射法方法也是应用最成功的制备超导薄膜的技术之一，包括直流溅射、交流溅射和磁控溅射。直流溅射法的优势在于它可以使轰击在基材上的粒子具有足够的能量，从而实现沿 c-轴的生长。在这种方法中，氧气分压在几个 10^2 Pa 左右，基材温度在 700～800℃。制备的超导薄膜可以进行进一步的退火处理也可以不进行，不进行退火可以实现工艺简化、批量进行和成本低廉。

表面的固体原子脱离靶材，沉积在基片上形成薄膜。在这一过程中，使用一定位形的磁场，将电子束缚在靶附近，增加与 Ar 气的碰撞几率，增加 Ar 气电离几率，提高 Ar 离





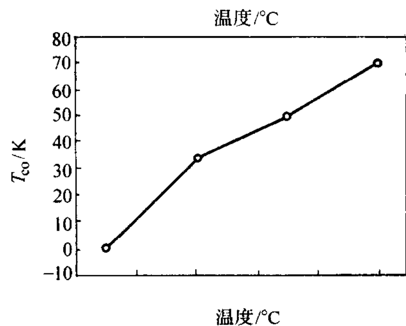
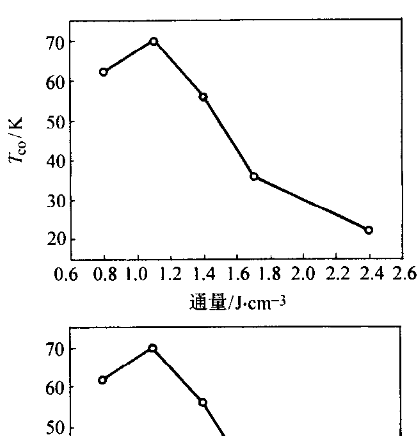


图 11.3-15　临界温度 *T*co 相对于基体温度的变化趋势（$F=1.1\ J/cm^2$，$p_{O_2}=80\ Pa$）



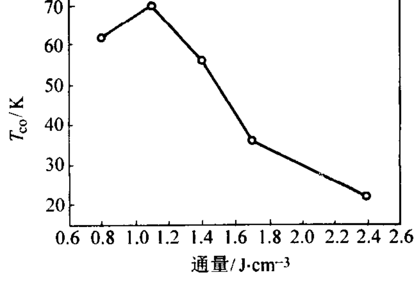


图 11.3-16　临界温度 *T*co 相对于流量的变化趋势（$T_c=840℃$，$p_{O_2}=100\ Pa$）

子数量，使轰击靶面的离子数量增多，从而提高沉积速率。HTSC是多元组分的复杂化合物，可以使用多种组分的单质靶材，进行多靶同时溅射，也可以采用单一的化合物靶进行溅射，但靶材化学成分配比必须和制备膜体的化学配比完全一致。使用单靶溅射，设备简单，控制容易，但对靶材的制备要求比较高，所以，靶的成本很大。在制备HTSC氧化物薄膜时，往往要加入适量的氧气，使薄膜充分氧化。如果系统内的负氧离子打到处于正电位的基片上，会产生反溅射现象，使已经沉积在基材上的成分因被轰击而重新回到气态，不仅改变已沉积薄膜的成分，还会减低沉积效率。为了克服反溅射，可采用离轴溅射方法，或增压法。离轴溅射方法是将基片远离靶的轴，脱离靶的溅射环下的反溅射区。但在离轴溅射中，基片不同部分与靶的距离不同，会造成沉积膜体的厚度不均匀。采用旋转基片的方法可以消除和改善这一不利影响。增压法是采用高气压（10～100 Pa）增加分子碰撞几率，使高能氧离子经碰撞变成低能的粒子落到基片上，对基材生长面的轰击效应减少，不再产生反溅射，从而可获得与靶的成分相同的薄膜。克服反溅射，也可以将靶做成圆环形，在圆环内表面产生辉光放电，基片放在圆环的轴线上。磁控溅射法制备HTSC薄膜工艺的重复性良好。在LAO基片上外延的 *c* 轴取向的GdBaCuO薄膜，超导临界温度 $T_c=92.5\ K$，临界电流 J_c（77 K）$=3.6\ MA/cm^2$，连续制备历次样品中，有93%的样品 $T_c>90\ K$。

磁控溅射法通常背底真空要不高于 10^0 Pa，基材温度在600～700℃，制备后的薄膜需要在400℃以下退火一定时间。溅射方法中各工艺参数，如溅射时间、溅射气压对膜体的性状都有很大影响，图11.3-17是溅射时间对YBCO超导薄膜厚度的影响，图11.3-18是溅射气压对膜体临界温度的影响，图11.3-19是不同薄膜厚度对临界温度的影响。采用磁控溅射法制备的超导薄膜还有：$Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$、MgB_2、$Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$、$Sr_xCa_{1-x}CuO_2$、$ErNiB_2C_2$。

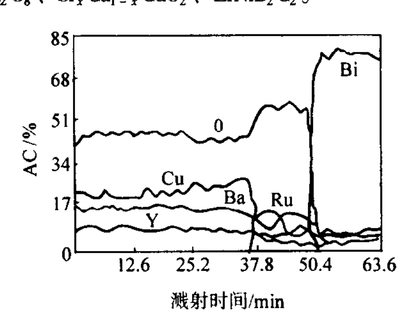


图 11.3-17　溅射时间对YBCO超导薄膜厚度的影响

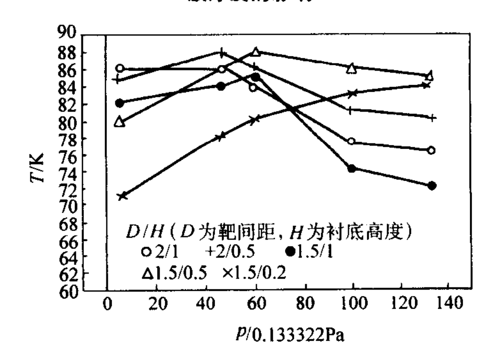


图 11.3-18　不同几何参数下 T_c 值随溅射气压的变化

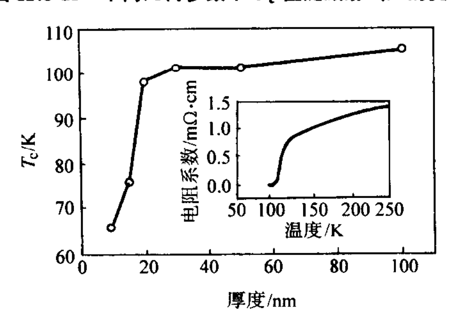


图 11.3-19　薄膜厚度对临界温度的影响

（2）应用

HTSC薄膜的潜在应用很广，包括射频（RF）和微波通讯用的高频电子学、极弱磁场探测用的超导量子干涉器件（SQUID）以及用于高效输电和用电系统中的超导电线。



2.2　压电与铁电薄膜

（1）压电薄膜（pizoelectric film）

1）压电薄膜的制备　制备压电薄膜的方法很多，比如真空蒸发、分子束外延、脉冲激光溅射、磁控溅射等物理气相沉积方法及化学气相沉积方法。各种方法都有其各自的优势和不足，具体选择哪一种制膜方法应该根据所制备薄膜的种类和用途来定。下面重点介绍脉冲激光溅射、磁控溅射和化学气相沉积方法。

① 脉冲激光溅射法（PLD）。激光溅射方法用高能量密度的脉冲激光束在高真空中直接溅射固体样品以产生原子簇流，入射到基片，从而形成薄膜。在这一过程中大致包括：激光束与靶材相互作用、等离子体膨胀及其与激光束的进一步作用、等离子体与背底气体的碰撞、和最后的原子簇流在基材上的形核、长大。激光源一般为 Nd：YAG 脉冲激光（波长为 1.06 μm），也可是紫外激光（波长为 248 nm），体系在 10^{-4} Pa 的真空下工作，系统一般不引入任何气源，因而不能进行反应溅射。几乎所有在室温下是固态，又不易升华的物质，都可以成为实验样品。基材温度和激光束能量对沉积膜体质量影响显著。图 11.3-20 是基材温度对 PZT 薄膜组分的影响。基材最高温度可达 800℃。

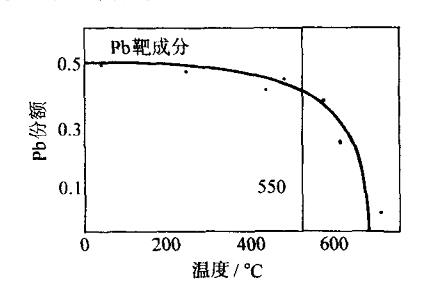


图 11.3-20　基材温度对 PZT 薄膜组分的影响

② 磁控溅射法（magnetron sputtering）。磁控溅射起源于 20 世纪 70 年代初，在荷能粒子对基材溅射时，引入了正交电磁场，从而改变荷能粒子的运动方向，提高工作气体的离化率，从而实现“低温、高速”的制膜工艺特点。以 AlN 为例，简述其磁控溅射制备工艺。制备装置见图 11.3-21，所用靶材为 99.999%高纯 Al，反应气体为 99.995%高纯氩气和 99.995%高纯氮气，真空腔的背底在 10^{-5} Pa，基材温度为 100℃。靶材离基材的距离对 AlN 的结构有很大影响，见图 11.3-22；溅射时腔压对膜体结构也有很大影响，见图 11.3-23。为保证 AlN 成分的化学比，在溅射沉积后，一般可以增加一道在氮气中的回火工序。采用磁控溅射方法还可以制备 ZnO 薄膜，与 AlN 薄膜相似，为保证 ZnO 成分的化学比，在氧气环境下，对溅射 ZnO 薄膜进行回火处理。

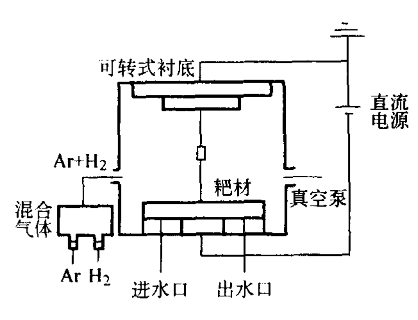


图 11.3-21　磁控溅射制备装置

③ 化学气相沉积法（CVD）。在溅射方法中，基材表面很容易被损伤，而且保证膜体成分的化学比也很困难，尤其像 PZT 这样的多组分的压电薄膜，为了克服这一问题，化学

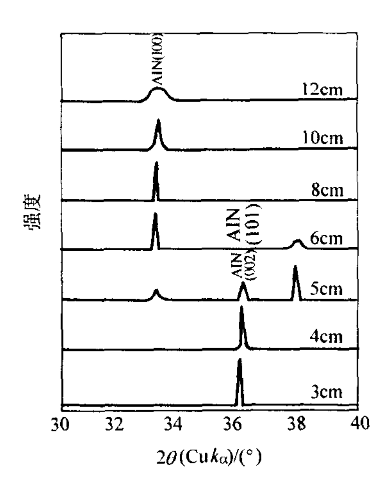


图 11.3-22　靶材离基材距离对 AlN 结构的影响

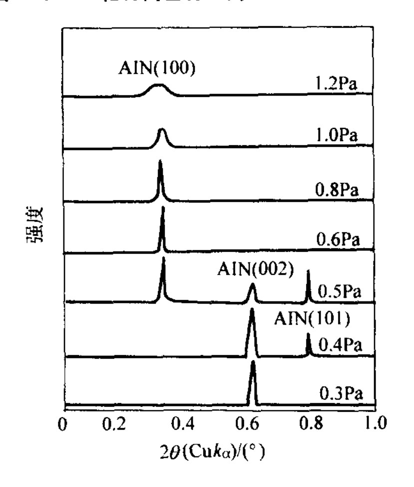


图 11.3-23　腔压对膜体结构的影响

气相沉积技术被引用进来。以 $PbTiO_3$ 为例，描述 CVD 的工艺过程：

基材温度最高为 700℃，前驱物是 TIP（titanium - iso - propoxide）和 TEL（tetra - ethyl - lead），采用 N_2 为载气从发泡罐中带入反应腔，TIP 的发泡罐温度为 33℃，TEL 的发泡罐温度为 18℃。TIP 和 TEL 的分压都为 1.066 Pa，氧分压为 399.966 Pa，反应腔的工作压力为 18.0 Pa。采用 CVD 方法可以得到非常光滑的沉积膜面，CVD 法是利用各种气相化学反应来形成薄膜，所以可获得准确的化学计量比，并且适宜于复杂形状的基片。如果制备多晶择优取向的薄膜多采用磁控反应溅射，由于反应溅射可以采用高纯金属靶材和高纯反应气体制备高纯化合物薄膜，避免了制备高纯化合物靶的繁难，另外磁控溅射还有成膜速率高，基片温度低，薄膜致密，内应力小，附着力强等优点。采用化学气相沉积法可以制备的压电薄膜还有：$(Pb_{1-x}La_x)TiO_3$（PLT），$Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$（PZT），$(Pb_{1-x}La_x)(Zr_{1-y}Ti_y)O_3$（PLZT）。

2）应用　压电薄膜广泛应用于军事、航天、交通、生物医学、仪器仪表、环境保护以及消费性电子产品等方面。在微电子机械系统（MEMS）中，压电效应主要的应用是作为执行器和用于压力传感器以及加速度计的动态信号传感器，比如：超声波传感器、应力传感器、振动接触探针传感器。在声表面波器件上，压电薄膜是主要的换能器，在水听器和声纳器上有非常好的应用。利用压电薄膜的热释电效应，可以制备红外检测器，用来建立入侵警报、交通灯切换和电梯自动等系统。在建筑方面，压电薄膜被用在如桥梁、大坝、房屋等大型建筑的测振减振上。在医学上，压电薄膜



为主要材料的呼吸检测器能够用来防止婴儿猝死。压电薄膜在防污方面的应用有着十分广阔的前景，比如可以利用压电薄膜来防止绝大部分会导致船艇污染的海洋生物的靠近。相同的原理正在被研究如何用于生产飞机上的防冻表面。

（2）铁电薄膜（ferroelectric film）

铁电体是具有自发极化，而且自发极化矢量的取向能随外电场的改变而改变方向的材料，主要特征是电极化强度与外电场之间具有电滞回线的关系，即铁电性。铁电薄膜是具有铁电性且厚度尺寸为数十纳米到数微米的膜材料，它具有良好的铁电性、压电性、热释电性、电光及非线性光学等特性，可广泛应用于微电子学、光电子学、集成光学和微电子机械系统等领域。铁电薄膜按成分来分，目前研究比较深入的为两大类：钛酸盐系列和铌酸盐、硼酸盐系列，常见的PZT、PLZT、BST都是钛酸盐系列；铌酸盐、硼酸盐系列包括SBN、KTN、铌酸锂（或铌酸钾）。不同系列的铁电薄膜应用不同。按晶体结构来分，目前研究的铁电薄膜材料有4种：①含氧八面体的；②含氢键的；③含氟八面体的；④含其他离子基团的。以开关效应为基础的铁电随机读取存储器（FeRAM）中 Pb（Zr，Ti）O_3（PZT）基铁电薄膜是较常用的材料。由于PZT系铁电材料耐疲劳性能较差以及铅的公害问题，近年来人们对新材料体系进行了开发和研究，发现了铋系层状结构的 $SrBi_2Ta_2O_9$（SBT）铁电薄膜。这类薄膜材料具有良好的抗疲劳特性，用其制作的FeRAM，在 10^{12} 次重复开关极化后，仍无显著疲劳现象，且具有良好的存储寿命和较低的漏电流。

1）铁电薄膜的制备　随着制膜技术的发展，多种物理/化学气相沉积方法可以用来制备铁电薄膜，所制备的膜体具有优良的性能，即使膜厚薄至 70 nm，仍然具有良好的铁电性，很容易工作在 3～5 V 的电压下，并与硅或GaAs电路相集成。下面分别介绍：

① 溅射法（sputtering）。溅射方法是利用高能离子轰击靶材形成溅射物流，在衬底表面沉积形成薄膜的方法，是一种较为成熟的技术，很早就用于钛酸盐系、铋系铁电薄膜的制备，到目前已广泛用于多种铁电薄膜材料的制备。近年来，溅射方法已发展了多种类型，如反应溅射、多元靶溅射、离子束溅射、直流溅射、交流溅射和磁控溅射（射频磁控溅射、直流磁控溅射）。与其他方法相比，溅射方法具有如下的优势：首先，制备的薄膜结晶性能较好，在适当的溅射参数下可获得单晶薄膜，而且，沉积速率高，主要是因为溅射物流的能量高达十几至几十电子伏特，在衬底表面能维持较高的表面迁移率；其次，成膜所需衬底温度较低，不需要后续热处理，即使进行后续热处理，温度也不高，所以易于与集成工艺的其他工序相兼容；最后，适用于多种铁电薄膜的制备，所制备的薄膜具有较好的铁电性。但溅射法制备铁电薄膜也存在一些缺点，因为靶材中组元的溅射率不同，所沉积的薄膜在组份上与靶材有一定差异；由于衬底沉积温度低，膜的微结构与组分均匀性不很理想，所以在大面积衬底上生长均匀性好的薄膜难度大。

溅射工艺中，影响铁电薄膜性能的工艺因素有：衬底温度、溅射功率、靶与衬底的距离及相对角度等几何因素和溅射气氛。衬底温度直接影响所制备薄膜的铁电性。如对钙钛矿结构的薄膜，过低的衬底温度会使薄膜呈焦绿石结构而不具有铁电性。溅射功率控制着溅射速率，不同速率下薄膜会具有不同的结晶性，较低速率易获得单晶外延膜。靶与衬底的距离及相对角度等几何因素，会影响薄膜的组分均匀性。溅射气氛对氧化物铁电薄膜的铁电性有较大影响。采用溅射法可制备：$BaTiO_3$，$Bi_4Ti_3O_{12}$，$LiNbO_3$，$PbTiO_3$，$Pb(Zr,Ti)O_3$，$(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$，$SrBi_2Ta_2O_9$ 等铁电薄膜，并可以制备多种器件，如热释电传感器、声表面波器件、非挥发性铁电存储器及电光器件等。溅射设备的示意图见图 11.3-24。

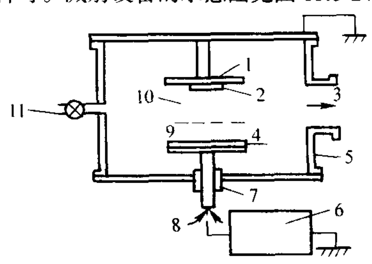


图 11.3-24　溅射设备的示意图

1—阳极；2—基板；3—真空泵；4—阴极靶；5—真空室；6—高压电源；7—绝缘体；8—水冷；9—阴极为阵区域；10—放电等离子体区域；11—气体导入口

② 脉冲激光沉积法（PLD）。PLD方法是利用准分子激光器所产生的高强度脉冲激光束聚焦于符合化学计量比的陶瓷烧结靶表面上，使靶材表面瞬时局部加热产生高温，发生熔蚀和蒸发，随后产生含有靶材成分的高温高压等离子体，等离子体的定向局域膨胀发射形成羽辉。在羽辉前与靶平行放置衬底，则等离子体羽辉中的物质沉积到加热的衬底表面上成膜。这种技术最先是用于高 T_c 超导薄膜的生长，现已用于铁电薄膜和其他薄膜材料的制备。值得注意的是，脉冲激光作用下靶材的蒸发与普通的加热蒸发有着本质的区别。在脉冲激光沉积过程中，靶材物质的蒸发发生在远远高于所含元素的沸点温度，使得靶材中的所有成分均等地被蒸发，因而制得的薄膜保持与靶材成分相同的化学计量比，设备的示意图见图 11.3-25。

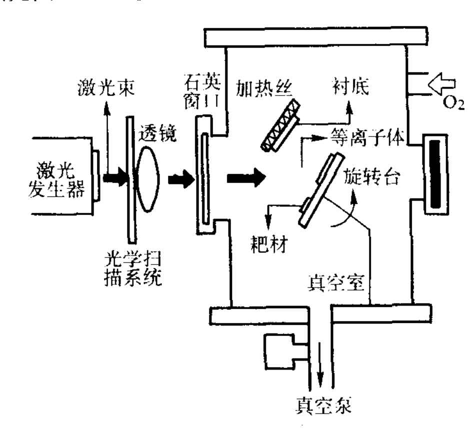


图 11.3-25　脉冲激光淀积系统示意图

PLD方法制备铁电薄膜的优点是：首先，可以制备与靶材成分化学计量比一致的复杂组分铁电薄膜，薄膜组分容易控制，即使含有容易挥发元素的多元化合物，如 Pb（Zr，Ti）O_3，也可通过调整靶材的组分来实现；其次，可高度择优取向生长甚至直接外延生长。再次，可引入氧气等活性气体，这对多元氧化物薄膜，特别是铁电薄膜的制备极为有利；另外，生长速率快，沉积参数易调，靶材消耗少，使用灵活的换靶装置，可实现沉积多层铁电薄膜；能够实现原位退火，系统污染少等。但这种方法不利于大面积成膜，聚集粒子的沉积和反溅射的存在，使膜体成分的均匀性变差。现已用此法成功生长出 $BaTiO_3$，$Pb(Zr,Ti)O_3$，$(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$，$Bi_4Ti_3O_{12}$，$LiNbO_3$，$SrTiO_3$ 及 $K(Ta,Nb)O_3$，$SrBi_2Ta_2O_9$ 等铁电薄膜，在晶体结构和铁电性等方面取得了良好结果。但薄膜均匀性差，难以制得高质量大面积薄膜。

③ 金属有机化合物化学气相沉积技术（MOCVD）。金属有机化学气相沉积技术在20世纪60年代被首次用于化合物半导体薄膜单晶的制备，现已被广泛用于超导薄膜和铁电薄



膜的制备。其原理是将所需的金属有机物气化后，利用载气（N_2 或 Ar等）通入反应室，受热分解后沉积到加热的衬底上形成薄膜。气源通常为链羟基化合物、醇盐和芳基化合物。MOCVD方法具有以下优点：薄膜的组成元素均以气体形式进入反应室，通过控制载气流量和切换开关可以容易地控制薄膜组成，所有工艺参数都可以独立控制；沉积温度降低，沉积速率高，均匀性好，重复性好；可在非平面衬底上生长，可直接制备图案器件，易于规模化和商业化，适于大面积成膜和批量生产。但MOCVD方法的弱点是适合的金属有机源不多。继续开发新的、挥发温度较低的、毒性低的MO源是MOCVD获得长足发展的关键。已用MOCVD法制备出的铁电薄膜有Pb（Zr，Ti）O_3，$BaTiO_3$，$PbTiO_3$，$LiNbO_3$，$Bi_4Ti_3O_{12}$，$SrBi_2Ta_2O_9$ 等十多种。图11.3-26MOCVD法制备铁电薄膜的装置原理图。

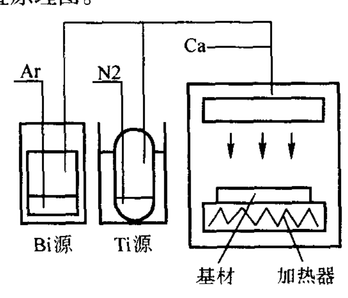


图11.3-26 MOCVD法制备 $Bi_4Ti_3O_{12}$ 铁电薄膜的装置原理图

此外，溶胶-凝法也是制备铁电薄膜的一种常见工艺，是一种典型的“湿化学工艺”，具有容易控制薄膜化学计量和纯度的优点，但对从溶胶到凝胶及随后的干燥和焙烧，整个工艺流程都需要精心地控制。

总的来说，上述工艺方法各有一定的优点和局限，实践中主要根据实验目的和技术要求，以及设备条件来确定所采用的技术工艺。表11.3-16给出了各种主要制膜工艺的技术对比。

2）应用　铁电薄膜具有铁电性、压电性、热释电效应、电光效应、声光效应、热光效应、光折变效应、非线性光学效应等特殊特性，因此广泛应用于电容器、动态存储、声表面波器件、微机电系统、探测器、光开关等调光器件。钛酸盐系列铁电薄膜在微电子、光电子学中有着重要应用，而铌酸盐、硼酸盐系列铁电薄膜主要应用于光电子学方面。PZT是铁电动态存储器常用的材料，而SBT由于其良好的抗疲劳能力，在存储方面得到人们近年来的注意。

20世纪80年代中期后，随着制膜技术的提高，使铁电薄膜与半导体制备工艺相兼容，促进了铁电薄膜在微电子、光电子和传感器方面的应用。同时，铁电薄膜器件也向小型化、集成化发展。

表11.3-16 铁电薄膜四种主要制备技术的对比

项　目	溅射法	PLD法	MOCVD法	Sol-Gel法
附着力	很好	好	好	好
复杂化合物沉积	不好	很好	不好	好
沉积速率	一般	好	好	一般
均匀性	好	好	很好	很好
显微结构	好	好	好	很好
化学计量比控制	较好	好	很好	很好
退火温度	低	较低	较低	较高
掺杂难度	困难	一般	容易	容易
厚度控制	容易	容易	容易	困难
重复性	一般	较好	好	好
沉积外延膜	好	好	好	一般
工艺开发要求	一般	一般	较高	一般
设备耗资	较大	较大	一般	较少
扩大规模的难度和成本	较高	一般	较少	较少

2.3 磁性薄膜（magnetic film）

磁性薄膜的研究和应用始于20世纪50年代，随着科学技术的发展，磁性薄膜已广泛应用于电子学、微电子学、通信、航空、医疗、激光等重要领域。磁性薄膜的系列很多，大致可分为：磁记录薄膜、磁光薄膜和磁阻薄膜三大类。

磁记录（magnetic recording）薄膜广泛地应用于科学研究、军事活动及日常生活中，在录音、录像技术、计算机的数据存储和处理都离不开磁记录薄膜。随着科学技术的发展，对磁记录密度的要求越来越高。作为磁记录薄膜一般要求有以下性能：要有高的剩余磁感应强度 B_r 和矫顽力 H_c；接近矩形的磁滞回线，在 H_c 附近的磁导率尽量高；均匀的磁层结构和磁性粒子尺寸，磁性粒子呈单畴状态；要有小的磁致伸缩和基本磁特性温度系数，不产生明显的加压退磁效应和加热退磁效应。磁记录薄膜分颗粒（磁粉）涂布型介质和连续薄膜型两种。连续薄膜型容易得到厚度薄、结构均匀、不易氧化的膜体，剩余磁感应强度及矫顽力都比较高。为了提高磁记录密度，往往采用纳米尺度的多层结构，例如CoCrPt（10 nm）Cr（5 nm）/CoCrPt（10 nm）材料，加入中间的Cr层是使两层CoCrPt磁膜间产生磁退耦合作用，矫顽力 H_c 高达295 kA/m，晶粒非常小；CoCrPt（12.5 nm，$V_b=-175$ V)/CoCrPt（5 nm，$V_b=0$）/CoCrPt（10 nm，$V_b=-175$ V）材料（此处 V_b 表示沉积时基偏置电压）的矫顽力 H_c 为218 kA/m，高矩形比0.90；CoCrPt（20 nm）/CoCrTa（5 nm)材料，矫顽力 H_c 为296 kA/m，矩形比为0.88。

磁光（magneto-optical）记录是用激光束照射，实现热磁记录和擦除信息，利用磁光法拉第效应（Faraday effect）或克尔效应（Kerre ffect）来读出信息时。磁光记录是光记录和磁记录的结合，兼有两者的优点：①可进行反复擦除-写入过程，反复擦写功能超过 10^6 次。②记录密度高-磁光存储系统的记录密度只受激光波长和束斑直径等性能的限制，通常情况下，磁光存储的容量密度超过 1.8×10^8 bit/cm^2，一张直径为30 cm双面磁光盘，其记录容量可达400千兆位。③非接触的快速随机存取—由于采用无惰性的光偏转技术，既避免了磁头对磁介质的机械接触，又获得了较快的存取速度；且性能稳定，抗损伤、抗灰尘能力强。磁光存储系统的品质因子（容量/存取时间）可达 10^{12} bit/s以上，超过大容量磁存储器2～4个数量级。以磁光记录薄膜制备的光盘，如TbFeCo，便于携带，寿命长。以Bi代替石榴石磁光薄膜、MnBiAl磁光薄膜和多层Pt/Co调制磁光薄膜等具有更高的性能。为实现磁光记录，要求磁光薄膜具备的性能有：①易磁化方向必须垂直于膜表面，$K_\mu>2\pi M_s^2$；②小的磁畴尺寸，以保证高的记录密度；③居里点温度或补偿点温度不能过高，以减小写入功率，达到高记录灵敏度，一般要求 T_c 在100～300℃之间；④尽可能大的法拉第旋转角或克尔旋转角，以提高载噪比（Carrier to Noise Ratio：CNR)；⑤低的介质噪声；⑥较好的化学稳定性和热稳定性；⑦易在各种衬底

上制备大尺度、高质量的磁光膜；⑧低廉的生产成本。

磁阻（magnetoresistance，MR）薄膜广泛用于制备磁性传感器。磁电阻效应是指由磁场改变而引起物质电阻发生变化的现象。对于部分金属，MR 仅为 10^5 量级，软磁坡莫合金 Ni80Fe20）的 MR 为 1%～5%。1988 年 Baibich 等用分子束外延法制备的（001）Fe/（100）Cr 超晶格层薄膜中发现其磁电阻变化达 50%，被称为巨磁阻（giant magnetoresistance，GMR）效应。衡量和评价薄膜 GMR 性能的两个基本参数是：①在一定温度下所能达到的最大 GMR 值；②获得最大 GMR 效应所需施加的饱和外磁场强度。GMR 与饱和外磁场强度的比值称为磁场灵敏度。巨磁阻薄膜应具有 GMR 值高，饱和磁场小，磁场灵敏度高的特点。

（1）磁性薄膜的制备

1）磁记录薄膜的制备　磁记录薄膜主要可分为两大类，金属氧化物薄膜和金属合金薄膜，前者有 γ-Fe_2O_3、$Co_xFe_{3-x}O_4$、$BaFe_{12}O_{19}$；后者有 Co-Cr、Mn-Al、FeSiAl。制备的方法有两种：湿法和干法。湿法也称化学法，主要包括电镀和化学镀；干法也称为物理法，溅射法、真空蒸镀法及离子喷镀法等。

对于金属氧化物薄膜，多采用溅射法。现以 $Co_xFe_{3-x}O_4$ 薄膜为例描述其溅射工艺。

采用磁控溅射技术在 Si 基片上制备 $Co_xFe_{3-x}O_4$。反应腔的背底真空超过 133.322 4×10^{-6} Pa，工作气体是 Ar 和 O_2，工作压强为 933.2568 mPa，Ar 和 O_2 的混合比为 7:1。靶材为 CoFe，距离基片 6 cm，射频功率 120 W。基材温度在 400～800℃，溅射后在 500～800℃退火。图 11.3-27 是退火温度对膜体磁性能的影响。

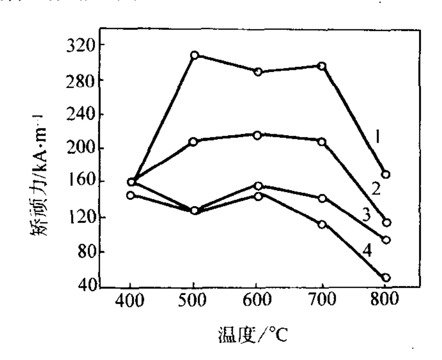


图 11.3-27　退火温度对膜体磁性能的影响

1—退火后垂直矫顽力；2—退火后平行矫顽力；
3—退火前垂直矫顽力；4—退火前平行矫顽力

对金属合金薄膜除了可以使用溅射法外，还可以使用真空蒸镀。以 Co－Cr 薄膜为例，简介其真空蒸镀工艺。

基材的温度在室温到 330℃，使用电子束蒸发 Co-Cr 合金，图 11.3-28 给出 Co 成分在膜体中随基材温度的变化以及膜体矫顽力的变化。说明膜体成分对膜体的磁性能有很大的影响。

2）磁光薄膜的制备。磁光薄膜有稀土－过渡（RE－TM）金属非晶态磁光薄膜、Bi 代石榴石磁光薄膜和 Pt/Co 多层调制膜三大类。下面分述他们的制备工艺。

① 稀土－过渡（RE－TM）金属非晶态磁光薄膜。稀土－过渡（RE－TM）金属非晶态磁光薄膜是目前用于磁光记录最成功的一类材料。这类材料以 TbFeCo 成份为主，具有理想的磁特性和结构特性。它们具有很强的垂直于膜面的磁各向异性，这就可以使得记录畴尺寸非常小，从而满足高密度记录的要求。另一方面使得磁滞回线呈矩形，从而满足磁光读出高信噪比的要求。由于薄膜为非晶态，没有晶粒，因此没有介质晶界噪声。第一代磁光盘（1987 年问世，

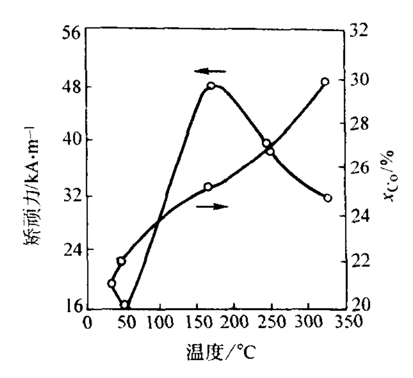


图 11.3-28　基材温度对膜体成分以及膜体矫顽力的影响

ϕ130 mm、650 MB，称为 IX 密度）和第二代磁光盘（1993 年问世，ϕ130 mm、1.3 GB、称为 ZX 密度）以及第三代磁光盘（1995 年问世，ϕ130 mm、2.6 GB，称为 4X 密度），都是以这类材料为基础的。RE－TM 材料一个主要的缺点是抗氧化性差。同时，随着磁光记录技术向更高记录密度更短读/写时间、更快传输速率的发展，对磁光介质提出了许多新的要求，因而现有 RE－TM 材料及介质结构必须继续加以改进和完善。目前对 RE－TM 介质的研究集中在以下几个方面：提高记录介质可靠性；研究对短波长响应的 MD 材料；研究适合于磁超分辨和单通道直接重写的介质结构；研究高密度低噪声介质。

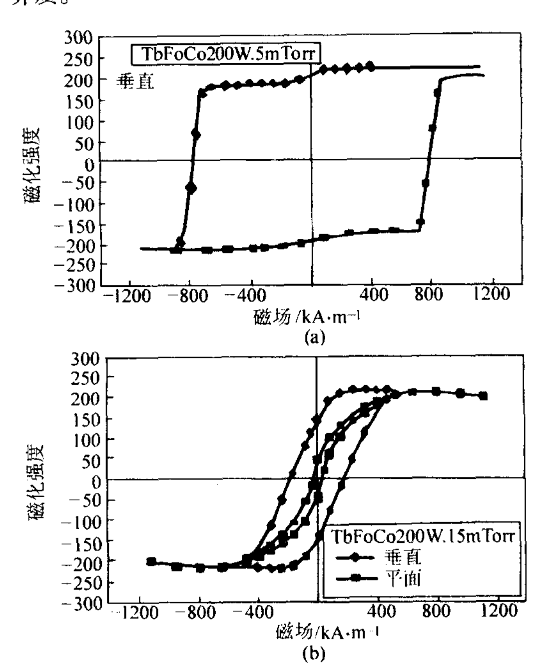


图 11.3-29　工作压强对膜体磁光性能的作用

（1 Torr = 133.322 Pa）

以 TbFeCo 为基的磁光薄膜可以采用溅射方法、蒸镀方法制备，以便实现多元化和多层化耦合。多元是指掺入稀土元素，多层耦合是指把膜体制成纳米厚度的多层调制膜。采用射频溅射方法制备 TbFeCo 薄膜，靶材可是单一的 TbFeCo 合金，也可以是 TbFeCo 和 Tb 双靶。反应腔背底真空在 133.322 4×10^{-7} Pa，为减少氧的含量，要用高纯 Ar/N_2 混合气冲入反应腔。对于单靶－TbFeCo 合金靶，射频功率保持在 200 W，反应腔的工作压强维持在 399.967 2～5 332.896 mPa。对于双靶－TbFeCo 合金靶和 Tb 靶，射频的功率要有所不同，用于溅射 TbFeCo 靶时功率为 200 W，溅射

Tb 靶功率要小，一般为 10 ~ 30 W，反应腔的压强保持在 1.999 836 Pa。溅射的参数对膜体的磁性能有很大的影响。从图 11.3-29 中可见反应腔中的工作压强对膜体的作用。除压强，还有溅射的功率、温度都会影响膜体组分的化学比、结构，从而最终影响整个膜体的磁光性能。

由于 TbFeCo 非常容易氧化，所以沉积后，一般要加上一层防护层，比如 Si_3N_4。Si_3N_4 也可以用射频溅射法来制备，所以在沉积完 TbFeCo 后，马上实施在位 Si_3N_4 沉积。此时，射频功率为 200 W，反应腔压强为 3.999 66 Pa。

② 氧化物和锰铋系磁光薄膜。氧化物和锰铋系磁光薄膜有化学式为 $R_3Fe_5O_{12}$ 的石榴石型磁光薄膜和 Mn 和 MnBi 为基的合金磁光薄膜。以 Mn 和 MnBi 为基的合金磁光薄膜研究较早，但在应用时应注意，在居里点上快速冷却时，容易形成四方结构，损坏磁性能，另外要控制晶粒尺寸，防止晶界噪声过大。早期的石榴石薄膜都是用液相外延（Liquid Phase Epitaxy，LPE）的方法获得的。但用该种方法获得的石榴石磁光膜矫顽力 H_c 太小，不适于用作磁光记录介质。目前最常用的制备石榴石磁光记录膜的方法是：射频溅射法（rf - sputtering）和高温热解法（pyrolysis）。在石榴石系磁光薄膜中 Bi 代石榴石磁光薄膜是主要的磁光薄膜材料，比如：Bi、Ca：DyIG、Bi、Al：DyIG。Bi 代石榴石磁光薄膜主要采用射频溅射和热解法制备。下面以射频溅射法为例介绍 Bi 代石榴石磁光薄膜的制备工艺。

靶材使用烧结的 $Bi_2DyFe_4GaO_{12}$ 陶瓷，溅射功率密度为 2 W/cm^2，溅射气体为高纯 Ar，溅射时反应腔压强为 1.999 836 Pa。基材为玻璃或 Si，温度在溅射时维持在 150℃。溅射沉积速度在 15 nm/min 左右，沉积厚度在 100 nm 左右。溅射沉积的膜体在氧气环境中回火，回火温度在 400 ~ 700℃，升温速度 1 ~ 200℃/s。从图 11.3-30 中可以看到，退火温度和膜体组分对整个膜体的磁光性能都有很大的影响。

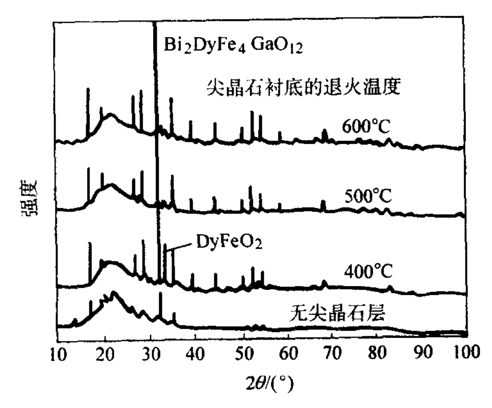


图 11.3-30 退火温度和膜体组分对膜体磁光性能的影响

③ 多层调制磁光薄膜。多层调制磁光薄膜如 Pt-Co、Pd-Co 等可以通过电子束蒸发、直流磁控溅射方法来制备。膜层的厚度要严格控制。多层膜的磁光特性与溅射气体种类、膜层周期数和各层膜厚度有关。图 11.3-31 显示了膜层厚度对磁光性能的影响。

3）磁阻薄膜的制备　磁阻薄膜是在两层磁性膜之间夹一层非磁性薄膜，其典型材料有 Fe-Cr，Co-Cr，Co-Cu，Co-Ru 等。磁阻薄膜可以采用超高真空电子束蒸镀、磁控溅射、多靶共溅射、脉冲激光沉积方法来制备。而膜体的磁阻效应与膜体的结构密切相关，即膜体中的层周期、层厚度是影响膜体磁阻效应的主要参数。

射频溅射制备工艺一般为（以 NiFeCu 为例）：合金靶材采用真空感应熔炼方法制备。本底真空度为 1×10^{-4} Pa；氩气工作压力为 5 Pa；溅射功率密度为 25 W/cm^2。薄膜的宽度

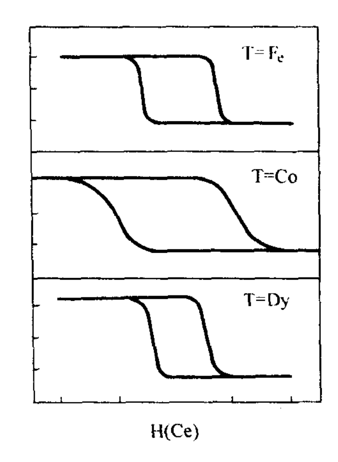


图 11.3-31 膜层厚度对磁光性能的影响

为 2 mm，长度为 10 mm，每层的厚度均为 3 μm，Cu 薄膜的宽度在 0.1 ~ 0.9 mm 之间变化，厚度为 2 μm。薄膜厚度由溅射时间控制，溅射速率（NiFe）为 30 nm/min。基材是微晶玻璃基片。采用快速光加热炉对样品进行退火处理，退火在氮气保护下进行，以防止样品表面氧化。图 11.3-32 反映出膜结构对 GMI 效应的影响作用。

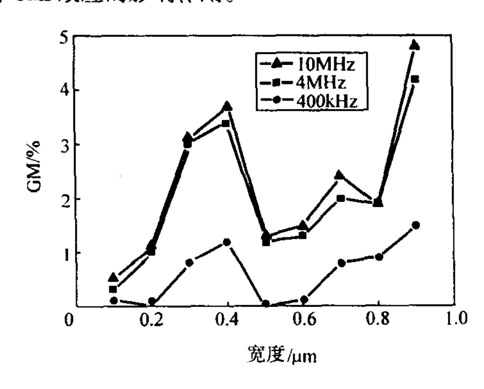


图 11.3-32 GMI 效应随 Cu 膜宽度变化的关系

（2）磁性薄膜的应用

磁性薄膜的应用已经非常广泛，近来一些新的进展引起军事和日常生活的关注，比如：用于军事雷达技术中的尖晶石和石榴石铁氧体磁记录薄膜，近来被用于在汽车中小型雷达的微波集成器件以防碰撞，并使汽车智能化。日本科学家桥本和仁（K.Hashimoto）等 1997 年提出“分子合金”磁性薄膜的构思，到最近，成功研制了以 V-NC-Cr 为基的的“分子合金”类铁磁体薄膜，T_c 达 340 K，可透过可见光，预期能够自由控制磁光法拉第效应或具有特殊的导电性和光磁效应，分子合金类磁性材料在彩色光磁器件、光磁数据存储材料和磁光数据存储介质等方面的实际应用似乎已不遥远。

3 微电子与光电子薄膜的制备和应用

3.1 介电薄膜（dielectric film）

介电薄膜也称介质薄膜，在集成电路、薄膜电容、薄膜传感器上有着广泛的应用，按介电常数的大小可分为，高介电常数薄膜（高 *k*）和低介电常数薄膜（低 *k*）。按主要用途可分为：介电性应用类和绝缘性应用类。按材料成分可分为：氧化物、氮化物、碳化物、氮氧化物、氟氧化物。制备技术主要是化学气相沉积（CVD）技术。

低介电常数无机薄膜主要有：含氟氧化硅薄膜、含氟无定型碳膜、掺碳含氟氧化硅薄膜以及一些干凝胶与气凝胶薄



膜等等。这些膜体材料多采用化学气相沉积（CVD）技术，因为CVD技术容易集成化，与后续工艺的兼容性好，能够沉积均匀的膜体，沉积速率和沉积组分容易控制，并且具有很好的填隙性能。在化学气相沉积技术中，等离子体增强化学气相沉积（PECVD）方法用来沉积低介电常数薄膜材料的CVD工艺最普遍，包括：高密度等离子体化学气相沉积（HDP CVD）、电子回旋共振化学气相沉积（ECR CVD）、常压等离子体化学气相沉积（AP CVD）。制备不同的介质薄膜，往往使用不同的CVD技术，即使在制备同一种薄膜时采用不同的CVD技术，得到的薄膜性质也存在较大差异。下面介绍几种低介电常数薄膜的制备工艺及其应用。

SiOF是一种常用的低k薄膜，通常采用等离子体化学气相沉积，包括普通PECVD，HDPCVD以及ECR－CVD。SiOF薄膜的制备通常用SiF_4-O_2-TEOS，CF_4-O_2-TEOS，C_2F_6-O_2-TEOS和SiH_4-SiF_4-O_2等气源。沉积温度在300℃左右，沉积厚度在几十到几百个纳米。不论哪种等离子体工艺提高沉积温度，可以使薄膜中水分子脱附，降低高极化率的Si－OH结构的浓度，减少偶极矩极化对介电常数的贡献。同时，加热使薄膜中不稳定的Si－F键断开，剩下较稳定的Si－F键，使薄膜性能更加稳定。然而升高沉积温度会带来热应力，影响金属布线的可靠性，所以沉积温度一般都选择在300℃左右。用PCVD沉积SiOF薄膜的过程中有*F*自由基产生，在薄膜沉积的同时伴随着腐蚀，使薄膜具有很好的填隙性能。表11.3-17比较了不同等离子体化学气相沉积技术制备低介电常数SiOF薄膜的工艺。由于三种PCVD技术的等离子体特性不同，沉积得到的薄膜有所差异，用HDP CVD及ECR CVD沉积的薄膜介电常数比PECVD技术沉积的薄膜介电常数低，而且稳定性、介电强度及漏电流密度等特性也优于PECVD制备的薄膜。但是HDP CVD及ECR CVD设备构造远比普通PECVD设备复杂，所以通常还是用传统的PECVD沉积SiOF薄膜。

表11.3-17　不同CVD技术制备的SiOF薄膜性质比较

参　数	PECVED	HDPCVD	ECR－FECVD
F原料气体	SiF_4或C_2F_6	SiF_4或CF_4	SiH_4
Si原料气体	SiF_4或TEOS	SiF_4或TEOS	SiF_4或SiH_4
淀积温度/℃	250～400	300～400	300
介电常数（1 MHz）	3.2～3.7	2.6	3.0～3.2
薄膜稳定性	高*F*含量时易吸水	较稳定	较稳定
漏电流（5 V/μm）/pA·cm⁻²	152	83	80
介电强度/MV·cm⁻¹	9.2	10.1	9.8

沉积完的膜体经过一些后续处理，比如：N_2O_3或O_2等离子体照射，可以使膜体性能得到改善。使用N_2O_3等离子体照射后，SiOF薄膜的吸水性明显降低，而且粘附性得到改善。用O_2等离子处理，有使SiOF薄膜漏电流密度减小，介电强度升高，薄膜更加稳定的影响。表11.3-18反映了使用CF_4等离子体照射处理，对膜体介电性能的影响。

SiC薄膜也是一种低k薄膜材料，介电常数小于9。SiC薄膜的外延生长方法有：溅射法（sputtering）、激光烧蚀法（laser ablation）、升华法（sublimation epitaxy）、液相外延法（LPE）、化学气相沉积（CVD）和分子束外延法（MBE）等。LPE、CVD和MBE容易制得高质量外延膜。下面重点介绍CVD和MBE技术。

表11.3-18　CF_4等离子体注入SiO_2薄膜的处理时间与薄膜性能的关系

处理时间/min	0	1	2	3	4	5
薄膜介电常数	4.10	4.01	3.89	3.86	3.78	3.50
电阻率/10^{14}·Ω·cm	0.68	0.75	1.00	1.18	1.52	2.24
介电常数/MV·cm⁻¹	7.02	8.32	8.52	13.09	8.81	17.12
厚度/nm	2 564	2 343	1 907	1 700	1 591	8.82
折射率	1.460	1.441	1.466	1.464	1.465	1.461

化学气相沉积（CVD）制备6H－SiC时，其工艺参数随衬底不同，而有所调整，在6H－SiC衬底上的外延时，通常使用SiH_4－C_3H_8－H_2体系反应气体，SiH_4和C_3H_8的流量一般为0.1～0.3 sccm，H_2的流量一般为3 L/min。如果使用6H－SiC的（0001）面，则温度必须高于1 800℃，低于该温度会形成3C－Si孪晶，如果将（0001）衬底偏向［1120］3°～6°，生长温度降到1 200～1 500℃，也可以外延质量很好的6H－SiC薄膜。Kuroda等人提出了“台阶控制”（step controlled）模型很好地解释了倾侧生长：当吸附原子的扩散长度与外延表面的台阶宽度差不多时，吸附原子将扩散到台阶边缘处，沿台阶横向生长（step flow）；当台阶宽度远大于吸附原子的扩散长度时，吸附原子在台面上成核（terrance nucleation），生长沿两维方向进行。根据这种模型，Yamashita等人采用台阶密度更高的6H－SiC（0114）面和（0114）面，在生长温度降低到1 100℃时，外延出单晶SiC。在Si衬底上外延时，由于Si与SiC的晶格失配高达20%，热膨胀系数失配为8%，所以在Si衬底上生长的SiC存在很高密度的失配位错，从高的生长温度冷却下来，也产生很大的内应力。在Si衬底上生长的SiC膜体内还存在层错、反相畴和微孪晶等缺陷。现在比较成熟的工艺是两步生长方法：即在生长SiC之前，只引入C源，在Si上先生长一层SiC缓冲层后，然后同时通入Si源和C源生长SiC。典型的方法是室温下引入C源后，将衬底温度快速升高到1 300℃左右，并保持一段时间进行碳化，碳化后将衬底温度调至到所需值进行生长。碳化形成的SiC的质量影响外延膜的质量。目前Si衬底上外延的SiC中仍存在多种缺陷。目前制备SiC的衬底都采用6H－SiC和Si，前一种衬底外延的3C和6H－SiC中的缺陷比较少，但衬底的价格非常昂贵；Si虽然与SiC的晶格失配和热膨胀系数失配较大，但大面积、高质量的Si衬底很容易得到。无论衬底类型如何，CVD生长的非掺杂的6H、3C－SiC都为n型，生长速率为几个μm/h。在SiC生长过程中，一般掺入Al、Ga和B形成p型，掺入N形成n型，掺入深能级的钒能形成半绝缘材料。生长过程中杂质的掺入符合“位置竞争”（site competition）理论，即生长过程中占据C位的杂质与源供给的C原子竞争，只有富Si的条件下掺杂浓度才比较高；相反，占据Si位的杂质原子与源供给的Si原子竞争，占据Si位的杂质原子只有富C条件下掺杂浓度才比较高。根据该理论，通过调整生长过程中的C、Si源的流量比可以控制掺杂浓度。目前SiC中掺杂浓度可以达到10^{14}～$10^{19}/cm^3$。总之，CVD技术进行同质外延SiC，无论是生长机理、掺杂依据还是生长技术相对比较成熟，而异质外延的3C－SiC中仍存在多种缺陷。

MBE生长与CVD相比，MBE的生长环境洁净、生长温度比较低，相应的生长速率比较小（固源为约0.3 μm/h，气源约为<0.1 μm/h），但在低生长率下便于研究生长过程中原子的表面吸附、脱附及生长表面的再构等相关方面的机理。目前SiC的MBE生长主要用于研究生长机理。MBE生长方法按原料的物态可分为：固源生长和气源生长。



1）固源生长是采用电子枪加热多晶 Si 和石墨进行的，基材可取 6H－SiC 或 Si，沉积温度高有利于得到位错密度低的 SiC，SiC 膜体中的 C/Si 只有等于1时，才可以得到质量完好的单晶，如果 C/Si 小于1，膜体内会有 Si 沉淀出现，C/Si 大于1，膜体表面的粗糙度会很大。在沉积过程中调节 Si、C 原子的束流强度，使生长表面呈现（3×2）再构，吸附多余的 Si 有利于 SiC 沉积。在 6H－SiC 的（0001）面上生长，Si 原子流量为 $7\times10^{14}/(cm^2\cdot s)$，温度高于1 150℃可以生长出 3C－SiC 单晶，如果温度低于1 000℃，在正晶向的（0001）面上生长的 SiC 中双定位晶界的密度较小，但在偏离轴的（0001）面上，会得到具有较高密度的双定位晶界。在 Si（111）面上沉积 SiC 的温度要比 6H－SiC 低，在 750℃时就可以生长出 3C－SiC 单晶，但生长的单晶中 C/Si＜1时，有 Si 沉淀出现。C/Si＞1时表面粗糙，只有 C/Si＝1才是较好的单晶。通过在生长过程中调节 C、Si 原子束流强度，在正晶向和偏向的 Si（001）衬底上也可以生长 3C－SiC 单晶。

2）气源 MBE（GS－MBE）生长过程，是采用气态的碳、硅源，在高温下热解反应，生成 SiC。由于氢化物 C 源不容易分解，外延层的质量一般比较差。GS－MBE 的基材也可利用 6H－SiC 和 Si 进行同质外延和异质外延生长。在 6H－SiC 上的同质外延，生长温度在 950～1 150℃，碳、硅源分别为 C_2H_2（0.1～0.2 sccm）[1] 和 Si_2H_6（0.01～0.1 sccm），被同时引入反应腔，在偏离（0001）3－5°的晶面上可以生长单晶 SiC。工艺稳定性好，膜体质量高。在 Si 衬底上进行异质外延，工艺比较复杂，膜体质量不易控制。生长之前，一般要先进行碳化。常用的碳化气体有 C_3H_8、C_2H_6 和 C_2H_2，得到单晶 SiC 碳化层的温度范围非常狭窄，只在 750℃左右，其他温度下的碳化都只能形成多晶 SiC 的缓冲层。而 Si 衬底碳化之前不除去表面氧化层，室温下直接将碳源引入生长室，再升高衬底温度进行碳化，碳化容易形成单晶缓冲层。但用该方法碳化时，衬底的升温速率很难控制，升温速率太慢表面氧化层无法除去，升温速率太快碳化层的质量变差。目前人们还无法获得理想的碳化缓冲层。常用的碳化方法是将 Si 衬底在高温除去氧化层后，温度降低到 200～300℃，然后引入 C 源，再升高衬底温度进行碳化。SiC 的 MBE 生长，特别是 Si 衬底上的外延生长，无论是生长技术，还是生长机理都不成熟，不同研究机构在相近条件下得出的结论存在较大的差异。

含氟无定型碳膜是被人们研究得较多的低介电常数薄膜，它的介电常数在 2.1～2.5，通常采用普通等离子体增强 CVD 技术进行制备。反应气体原料主要是 CH_4 与 CF_4、C_2F_6 或 C_4F_8 的混合气体。如果在这些混合气体中加入 H_2 气，可以减小等离子体中 F 自由基的浓度，使等离子体对薄膜的腐蚀速率减小，从而提高沉积速率。但是加入 H_2 沉积得到的含氟无定型碳膜中 H 含量增大，会降低薄膜热稳定性。调整沉积反应腔的气压可以改变含氟无定型碳膜中的 F/C 原子比例。当降低反应气压时，沉积的薄膜中 F/C 原子比降低。由于薄膜中的 C－F 键能够降低薄膜介电常数而 C－C 键交联增强薄膜热稳定性。薄膜 F/C 原子比降低后虽然介电常数有所升高，但是因为 C－C 键交联增强而更加稳定。含氟无定型碳膜的粘附性是工艺中遇到的一个重要问题。粘附性的好坏会直接影响到器件互连的可靠性。在含氟碳膜与其他介质膜相接触时，它们之间会产生 a－C:H 缓冲层，而 a－C:H 与其他膜之间的粘附性较差，从而影响含氟无定型碳膜的粘附性。一般认为在两种膜的接触面上要形成新的键合，诸如 SiC－C（在 a－C:H 和 SiO_2 之间），才能够增强它的粘附性。为了形成这样的键合，可以使用富硅的 SiO_2 膜。

低介电常数膜体材料常应用在 ULSI 中，可以直接从工艺上减小互连延迟，能够满足集成电路发展的需要。除了低 k 无机薄膜，还有有机薄膜，如聚酰亚胺类薄膜、聚对二甲苯类薄膜、聚烯链类薄膜等。

3.2　半导体薄膜（semiconductor film）

半导体薄膜种类很多，可以按薄膜的化学成分或膜体的晶体学特征分类。按化学成分可分为：元素半导体薄膜、化合物半导体薄膜。前者主要包括 IIIa 和 VIIa 族之间的金属与非金属交界处的十几种元素，比如 Si、Ge、Se、Te、Sn 等，应用最广的是硅（Si）、锗（Ge）；后者材料众多，到现在已超过1 000多种，依据组分可分为：二元化合物半导体薄膜（Ⅲ－Ⅴ主族化合物，如 AlP、AlAs、AlSb、GaN、AlN、InP、InAs、InSb 等；Ⅱ－Ⅵ主族化合物，如 CdS、CdTe、CdSe 等；Ⅳ－Ⅵ主族化合物，如 GeS、GeSe、SnTe、PbS、PbTe 等；Ⅳ－ⅦB化合物，如 SiCo；Ⅴ－Ⅶ主族化合物，如 $AsSe_3$、$AsTe_3$、SbS_3 等）、多元半导体薄膜（Ⅰb－ⅢA－$Ⅵ_2$ 型化合物，如 $CuGaSe_2$、$AgGeTe_2$、$AgInTe_2$；Ⅰb－ⅤA－$Ⅵ_2$ 型化合物，如 $CuSbS_2$、$AgAsSe_2$、$AgSbTe_2$；ⅠB_2－ⅡB－ⅣA－$Ⅵ_4$ 型化合物，如 $Cu_2CdSnTe_4$）。按晶体学特征分为：非晶半导体薄膜、纳米晶半导体薄膜、多晶半导体薄膜和单晶半导体薄膜。

（1）硅薄膜（Si）的制备

1）非晶硅薄膜　非晶半导体是一门发展迅速的学科，是凝聚态物理学中最为活跃的领域之一，已成为材料学科的一个重要组成部分。非晶态硅半导体薄膜在学术和技术领域中得到广泛的研究和应用。例如，用高效、大面积非晶硅（a－Si）太阳电池作的发电站；用 a－Si 薄膜场效应管作成大屏幕液晶显示器和平面显像电视机已成为商品出售；非晶 Si 复印机鼓早已使用；a－Si 传感器和摄像管、非晶硅电致发光器件和高记录速度大容量光盘等，非晶态硅半导体薄膜也被使用在一些中小尺寸的显示面板上，如汽车导航系统、液晶电视、数字相机等。

非晶硅薄膜的制备方法主要为沉积方法，可以采用真空蒸发、溅射和辉光放电分解硅烷。辉光放电分解方法得到的氢化非晶硅薄膜（a－Si:H）具有比其他方法获得的膜体大很多的光电导，是氢化非晶硅薄膜（a－Si:H）主要的制备方法。

辉光放电法制备 a－Si:H 膜（也可称为等离子体增强 CVD 法）的激发源通常为射频源。使用常规的射频源，其频率为 13.56 MHz，但是在这种激发源制备的膜体，由于生长面表面脱氢和气相高分子化，存在着生长速度和光电导性能的矛盾：生长速度快，光电导性能变差。一般这种激发源的生长速度不超过 0.2～0.3 nm/s 时，膜体质量还可以达到器件级。为了解决这一矛盾，现在多采用超高频激发源。使用超高频激发源可以得到高能电子，而且使等离子体鞘层的宽度和鞘层内电场变小，这样即使寿命短的激元也可以到达生长表面，增加生长速度。另外，离子轰击的增多，也使沉积位置增加，这也有利于沉积速度的提高。但是在这一过程中，应注意对轰击能量的控制，对于离子不要高于 50 eV，对于电子不要高于 15 eV。超高频的频率多为 13.56 MHz 的整数倍，可到几百 MHz。比如使用 100 MHz 沉积 a－Si:H 薄膜，沉积腔真空的背底真空在 0.000 013 332 2 Pa，沉积工作压强（0.1～0.3）×133.322 Pa，基材为 7059 玻璃，温度保持在 275℃反应气体是用 25%氢和 25%氦稀释的硅烷。射频源功率为 60 W。

---

[1] sccm 为在标准状态下每分钟的毫升数。



2）多晶硅薄膜 多晶硅（pc-Si）薄膜是由许多大小不等、具有不同晶面取向的小晶粒构成的。多晶硅薄膜在长波段具有高光敏性，对可见光能有效吸收，且具有与晶体硅一样的光照稳定性，因此被公认为高效、低耗的最理想的光伏器件材料。另一方面，大晶粒的多晶硅薄膜具有与晶体硅可相比拟的高迁移率，可以做成大面积、具有快速响应的场效应薄膜晶体管、传感器等光电器件，从而在开辟新一代大阵列的液晶显示技术、微电子技术中具有广阔应用前景。

生长多晶硅薄膜的方法有液相生长法，化学气相沉积法，激光再晶化法和固相晶化法等。液相生长法是一种高温过程；化学气相沉积法的多晶硅晶粒尺寸很小；激光再晶化法难以制备大面积薄膜，而且晶粒尺寸和均匀性也难以控制；传统的固相晶化法（SPC）也必须在高温（>600℃）下获得。上述各种技术都不适合应用于以玻璃为衬底、大面积的薄膜太阳能电池。近几年，人们多用两种方法：①射频辉光放电 PECVD 法制备掺杂氢化非晶硅，再低温固相晶化；②用卤硅化合物作为气源，直接用 PECVD 法在低温下沉积，可获得大晶粒、高电导率的优质多晶硅薄膜。

多晶硅薄膜研究开发和产业化开发工作主要沿以下几个途径。①低温生长。为了制备适用于以玻璃为衬底的太阳能电池的多晶硅薄膜，近几年发展了低温（<600℃）制膜技术。按其成膜过程可分为两大类：一类是先制备非晶态材料，由于生长温度低，必须辅以某些晶化技术，再转变为多晶硅薄膜沉积；另一类是直接在衬底上沉积多晶硅薄膜。在第一类的晶化技术中，固相晶化法比较常见。固相晶化（SPC）法的特点是非晶固体发生晶化的温度低于其熔融后结晶的温度。以玻璃作为衬底，硅烷气体作原材料，用 PECVD 方法生长 a-Si∶H 薄膜，然后用热处理的方法使其转化为多晶硅薄膜。这种技术的优点是能制备大面积的薄膜，可进行原位掺杂，成本低，工艺简单，易于形成生产线。正是用改进的 SPC 方法制成了高质量的 n 型多晶硅薄膜，用其作为光生伏打层，第一次发展了多晶 Si 薄膜太阳电池。现在有 3 种改进型 SPC 技术：部分掺杂法；织构衬底法，与平板衬底相比，在织构衬底生长的多晶 Si 薄膜晶粒尺寸增大 1 倍，迁移率增大 7 倍，薄膜性能得到很大改善。如果在镀膜之前，对衬底进行适当的等离子体预处理，同样能收到与织构衬底相同的效果；金属诱导固相晶化（MISPC）法，是在沉积 a-Si 薄膜之前或之后，用热蒸发镀上一层金属（Al、Ni、Pd）膜，然后再用热处理的方法使其转化为多晶硅薄膜。MISPC 多晶 Si 薄膜的晶化时间、微结构和晶粒的大小与用 PECVD 沉积的 a-Si∶H 的沉积温度、金属层厚度以及衬底的涂覆状态无关。因此，MISPC 对非晶薄膜的原始状态要求不高，可以很大程度降低薄膜沉积的工艺条件。然而，它们强烈依赖于所选用的金属种类和退火温度。目前用得最多的是用铝诱导晶化（AIC）。金属诱导固相晶化法可分别形成纳米硅、多孔硅和多晶硅，这是近年来固相晶化温度最低（200~350℃）、时间最短（30 min 左右）、晶粒可长到微米级的一种晶化方法。但是，MISPC 法一个很致命的缺点就是形成的多晶硅中含有金属原子，这很大程度破坏了作为太阳能电池材料的半导体薄膜的性能，甚至使整块电池短路。因此要通过控制工艺条件，使金属 Al 膜最后在顶层析出，并用刻蚀或腐蚀技术把铝膜去掉，从而在玻璃上获得了连续的多晶硅层。总之，一般固相晶化的方法必须分两步制备多晶硅薄膜，时间较长。如果沉积非晶硅薄膜和热处理不在同一系统中，则在转移刚沉积的非晶硅薄膜的过程中，容易造成薄膜的氧化（SiO_2），或引入其他杂质，这都会对薄膜的性能产生不良的影响。②大面积生长。③层转移技术。利用层转移技术，可以在单晶硅衬底上生长硅薄膜并制作太阳电池。然后将电池剥离并附在低成本衬底上，从而实现单晶硅衬底的反复使用。最先使用的层转移技术是多孔硅分离技术。④廉价耐高温衬底上的薄膜生长。目前所采用的耐高温衬底主要有：石墨、功能陶瓷及硅基材料等。在所有廉价衬底中，硅基材料导电性好，与多晶硅薄膜没有热匹配问题，孔隙度、粗糙度等问题也易于解决或控制，因而特别引人注目。

（2）化合物半导体薄膜的物理/化学气相沉积制备

1）GaAs 薄膜 GaAs 材料可以制造微波器件、发光器件、霍尔器件等，特别是用 GaAs 薄膜材料制作的太阳电池与其他太阳电池相比较有更多的优越性：①GaAs 的禁带宽度为 1.42 eV，可得到较高的转换效率；②可作成 GaAs 多晶或单晶薄膜太阳电池，稳定性好；③有较好的耐高温和耐辐射特性，适宜于空间应用。目前，GaAs 薄膜可用液相外延（LPE）、分子束外延（MBE）和金属有机化合物化学气相沉积（MOCVD）技术制备。在低温下分子束外延生长的 GaAs 薄膜具有许多独特的物理性质，晶体质量很好，在快速光电子器件和微电子学方面具有重要的应用前景。MBE GaAs 是在衬底温度通常在 580~600℃，在低温 MBE 工艺中，可在 200℃以下生长。低温 MBE GaAs 中含有约 1% 的过剩 As，在随后的退火过程中，过剩的 As 沉淀形成六方相微晶颗粒，颗粒直径随退火温度和时间而变，通常在 5~10 μm 左右，As 粒密度约 $10^{17}/cm^3$。As 粒具有金属性质，在 As 粒与 GaAs 的界面存在高密度的界面态，形成肖特基势垒。

2）$CoSi_2$ 薄膜 $CoSi_2$ 具有金属硅化物中较低的电阻率，不易与 SiO_2 反应，从而有利于 $CoSi_2$ 薄膜的自对准接触和互连技术，可以被用作肖脱基势垒和硅器件的欧姆接触，用作互连和电极材料。并且它的晶格常数及晶体结构与 Si 非常接近，有利于在 Si 上外延 $CoSi_2$ 薄膜，可用来制造金属基晶体管。

获得金属硅化物的常规方法是先在硅基底上沉积（如：用真空镀膜等）一层金属膜，再进行加热退火。这种方法简单易行，但需要较高的退火温度。而且它对硅基片的预处理有严格的要求，因为 Co 不能去除金属 Co 膜与基体 Si 界面处残余氧对形成 $CoSi_2$ 相的不利影响。一种近年来发展起来的形成金属硅化物的方法是离子束混合技术，它是在 Si 基体上镀几百纳米的金属薄膜后，再在相对于热退火方法而言较低的温度条件下利用低能加速器产生的离子轰击样品表面，使金属膜与硅基体界面处发生原子间的混合、扩散，并生成硅化物。这种方法得到金属硅化物的生成温度低、且离子束混合作用可降低对 Si 基片预处理的要求。上面两种方法都是靠金属层与 Si 基底的扩散和混合来达到形成所需金属硅化物的成分要求，所以都不适合于较厚的均匀金属硅化物薄膜的制备。此外，$CoSi_2$ 还可以用固相外延（SPE）、分子束外延（MBE）、反应沉积外延（KD）、离子束合成技术（IBS）来制备，所得膜体质量高。这里介绍一种离子束辅助沉积（IBAD）技术，它是在真空镀膜的同时用离子束轰击形成薄膜的方法。利用离子枪产生离子束，在粒子沉积和成膜过程中进行离子束轰击，从而有比通常的离子束混合方法更高的混合效率。这种方法兼有真空镀膜和离子束混合的主要优点。然而，直接用 IBAD 在 Si 基底上镀 $CoSi_2$ 膜也会受到原子扩散能力的限制。在 IBAD 系统中，采用冷凝泵机组维持和产生真空环境，本底真空为 4.5×10^{-5} Pa，使用 Ar^+ 离子束辅助轰击。镀膜时真空为 3.5×10^{-3} Pa，离子束加速电压 20 keV，束流密度 45 Ua/cm^2，用电子束蒸镀 Co 和 Si，可在真空下切换镀料，以保证膜体成分。基片选用 Si 单晶抛光片，在室温下镀膜，离子束轰击造成的基片温度升高小于 60℃。

3.3 导电薄膜（conductor film）

导电薄膜大致可分为低熔点单元素导电薄膜，复合导电薄膜，高熔点金属薄膜，多晶硅导电薄膜，金属硅化物导电



薄膜，透明导电薄膜。

1）熔点单元素导电薄膜主要有铝、铜、金、银。可以采用真空蒸发、溅射、以及化学气相沉积方法来制备。

2）复合导电薄膜是由各种金属基复合而成的合金薄膜，主要有 Cr－Cu，Ni－Cr－Au，Ti－Pd－Au，Cr－Cu－Ni－Au 等。主要采用多源（包括二源）金属顺序蒸发或金属靶顺序溅射法制备。

3）高熔点金属薄膜是由 IVB 族和 VB 族高熔点金属制成的，如 Ti，Zr，Hf，Ta，W，Mo，Cr。高熔点金属薄膜的制备多采用电子束蒸发、溅射、和化学气相沉积，比较而言，电子束蒸发和化学气相沉积所制备的膜体成分纯度高，化学气相沉积还具有台阶覆盖性好的特点。

4）多晶硅导电薄膜的制备方法有许多，比如真空蒸发、溅射、化学气相沉积、电化学沉积、分子束外延等方法来制备。化学气相沉积具有相对优势，尤其在制备掺杂多晶硅膜时，更是其他方法所不及的。

5）金属硅化物导电薄膜广泛用于超大集成电路中，其成分通式为 MxSiy，M 为金属，主要有：Ti，V，Cr，Mn，Fe，Co，Ni，Zr，Nb，Mo，Rh，Pd，Hf，Ta，W，Pt 和 Mg，高熔点金属有形成 MSi_2 的倾向。制备金属硅化物导电薄膜的方法主要为溅射法，也可以用蒸发和化学气相沉积的方法。

6）透明导电薄膜可分为金属透明导电膜、氧化物透明导电膜、非氧化物透明导电膜及高分子透明导电膜。各种膜的制备方法可参看后面的微电子薄膜制备的相关内容。

3.4　电阻薄膜（resistance film）

薄膜电阻器是重要的电子元件，在电子工业中有广泛应用。虽然金属硅化物在集成电路和器件中得到了应用，但作为薄膜电阻器的应用目前还不多。以金属硅化物为基的电阻材料具有比 Si－Cr 等电阻合金材料更高的电阻率、稳定性更好的特点，有望在高阻值范围内使用。因此，可以把金属硅化物制成溅射阴极靶材，以适当的溅射工艺进行真空溅射沉积硅化物薄膜，得到薄膜电阻器。

现代的电子技术主要是微电子技术。在电子整机中广泛地使用着各种薄膜，如各种薄膜元器件、薄膜复合元器件、薄膜网络、各种集成电路和多种布线板。在这些应用中，使用得最早的要算是电阻薄膜。虽然从 20 世纪 30 年代就开始研究和使用电阻薄膜，但是随着电子整机的发展，对这种薄膜的要求越来越高，因此至今仍在大力研究和开发这种薄膜。当前研究的重点是提高这种薄膜的性能，开发其新的应用，力求不断地降低其成本。按电阻薄膜的耐环境性，可将其应用分为两类，一类是用来制造稳定元件，另一类是用于敏感元器件。显然，用于稳定元件时，要求电阻薄膜的性能，首先是其电阻率不随或尽可能少地随外界环境而变化。即是要求它具有很高的稳定性。相反，在用于敏感元器件时，则要求它的性能随外界环境尽可能多地发生变化。对这两类用途，都要求电阻薄膜高度可靠，即是要求它的性能不因时间的变迁而逐渐变坏。对于前一类电阻薄膜，提高其性能具体指的是扩展其电阻率的范围、降低电阻率温度系数和噪声系数、提高耐受恶劣环境能力等。现在常用的这类薄膜电阻器的性能如表 11.3-19 所示。

敏感元器件用的电阻薄膜有多种，例如，现在用于温度传感器的有 Pt、SC 等薄膜，用于力传感器的有多种金属薄膜，用于磁传感器的有 NiFe、NiCo 薄膜，用于气体传感器的有 SnO_2、ZnO 等薄膜。对于这一类应用，要求薄膜的电阻率随外界环境变化很大，即对外界环境很敏感。例如，对温度传感器用的电阻薄膜，要求其电阻率的温度系数很大。

表 11.3-19　常用薄膜电阻器的性能

电阻器	制膜方法	常用方阻值 /kΩ·□$^{-1}$	阻值精度/%	电阻温度系数 /10^{-4}·K^{-1}	稳定性 Δ(R/R) /%	噪声系数/μV·V^{-1}
C	热分解	0.5～1	±10 ±5～±0.1 ±1～±0.1	200～－500	5～10	—
NiCr	真空蒸发	0.3		±100～±10	0.2～0.5	0.05
TiN	溅射	≤0.2		±100～±25	0.1	—
SnO_2	热分解	1		±500	2	—
Cr－SiO	快速蒸发	1		±350	5	—

经过多年的研究，已经开发出多种，其中有的现在已在广泛应用。有关这类薄膜的概况如表 11.3-20 所示。从该表中看出，为了制造出性能更好的稳定电阻器及其网络，已经研究过多种电阻薄膜，但是至今，没有一种薄膜可以适用于各种电阻器，因此只能对具体应用经过综合考虑（包含经济性）后，优选某一种电阻薄膜。因为电阻薄膜的成分和结构敏感地依从于制造工艺条件，所以即使是同一种薄膜，如 80Ni－20Cr，所报道的性能也可能有较大的差别。这是由于在成膜过程中，薄膜是气相或液相原子或分子、超微粒子逐渐堆积而成的。此外，薄膜的表面和界面与体积之比很大，这两个面处的粒子化学活性又较大，因此，易于受环境的影响而发生物理和化学变化。有一些新型电阻薄膜值得注意。①金刚石薄膜，由于金刚石薄膜具有许多优异的性能。所以近年来，人们试图利用这种薄膜制造高稳定、耐高温的各种电阻器。因为制造纯金刚石薄膜比较困难。而是以碳氢化合物为原料。先合成了类金刚石薄膜。但是现在已有多种方法可以制成比较纯正的金刚石薄膜。如各种化学气相淀积（CVD）方法。为了调变类金刚石薄膜电阻率，可以变化薄膜中金刚石相的含量。当金刚石相含量很大时，就用掺杂方法调变。②碳化硅薄膜。碳化硅薄膜的电阻温度系数为负值，而且其绝对值也较大，因此已经将这种薄膜用于制造热敏电阻器。这种电阻器的特点是使用温度范围很宽，从－20℃到 350℃，而且其稳定性很高。现在多用溅射方法制造 SC 薄膜。基片温度对薄膜的结构和性能有很大影响。随着基片温度的提高，薄膜的结晶程度提高，电阻率从高变低，在 650～750℃范围内，可得到多晶 β-SiC 薄膜。③超微粒薄膜。超微粒薄膜的特点是组成这种薄膜的晶粒很小，其粒径仅为几个纳米，而称为超微粒子。因此作为气敏薄膜，它的灵敏度高、响应速度快。此外，由于同一种超微粒薄膜，如：SnO_2 电阻薄膜，在不同温度下对不同的气体发生敏感，故可用来制造多功能气体传感器。现在用真空蒸发或溅射方法都能制造出优质的超微粒薄膜，如 SnO_2 和 ZnO 电阻薄膜。此外，还有用作分子筛的 SiO_2 薄膜。

锰铜精密电阻薄膜的溅射法、Cr-Si-Al 电阻薄膜射频磁控溅射法、锡碲电阻薄膜、ZnO 压敏电阻的薄膜脉冲激光制备。PLD 技术是制备薄膜的最好方法之一，适合于制备复杂

组分的氧化物薄膜。直流磁控溅射可制备铂电阻薄膜。

Ta-Al 合金薄膜是一种性能优良的电阻薄膜材料，它制作工艺简单、重复性好，不仅具有良好的长期稳定性和较好的温度系数，而且易于阳极氧化，在膜表面生成一层致密的氧化物钝化膜，在热老化和功率老化中具有很好的稳定性。因此它可用于制作高精度、高稳定的功率电阻网络，例如薄膜功率衰减器。研究表明在各种不同原子比的 Ta-Al 合金电阻薄膜中，当 Al 原子含量约为 50% 时，Ta-Al 薄膜的综合电性能最优。基于以上原因，选用 Al 面积约为 45% 的 Ta-Al 复合靶，采用二极溅射的方法，制出 Al 原子含量约为 50% 的 Ta-Al 合金电阻薄膜。通过研究工艺因素对薄膜电性能的影响，探索出制备 Ta-Al 薄膜工艺的规律，找出较佳的工艺条件，制出电性能优良的 Ta-Al 合金电阻薄膜。直流共溅射的工艺参数对 Ta-Al 合金电阻薄膜性能具有很大的影响。

溅射的特点是溅射薄膜具有与溅射阴极靶材相近的成分，这种溅射阴极靶材通过真空磁控溅射镀膜或反应溅射镀膜的方法，将此材料沉积在圆柱型 Al_2O_3 陶瓷基体上，就得到电子工业中使用的金属膜和金属氧化膜电阻体。这些电阻薄膜的性能，主要受溅射工艺和后续热处理工艺的影响。溅射电流大，溅射时间长，薄膜厚度增加，电阻值小；初始溅射态时的电阻温度系数 TCR 为负值（约 -10^{-3}/℃），热处理使电阻温度系数的绝对值变小，并向正值方向转化，调整热处理的温度和时间，能使电阻温度系数小于 $\pm10^{-4}$/℃。制备金属氧化膜电阻的典型工艺参数为：阴极靶材，溅射电流 0.45 A，电压 440 V，溅射时间 65 min，通氧 15 min，热处理工艺为 360℃/4 h + 200℃/2 h，制得的电阻阻值范围为 0.55～1 kΩ，TCR < $\pm10^{-4}$/℃。

表 11.3-20　现在应用的电阻薄膜（不含敏感薄膜）

薄膜类型	薄膜名称	优　　点	缺　　点	具体应用
碳膜	碳膜 硼碳膜 硅碳膜	价廉 ρ 较大，|TCR|较小 耐热，耐潮，附着牢，ρ 较大	|TCR|大，耐热差，噪声系数大 工艺较复杂 |TCR|较大	民用电阻器 精密半精密电阻器 小型电阻器
金属膜	铬膜	耐热性好，附着牢	对工艺敏感，难光刻	—
	镍铬膜	耐热好，附着牢，|TCR|小，噪声小	比碳膜较贵	通用和精密电阻器
	镍铬铝膜	降低 ρ	—	—
	镍硅膜	ρ 大，稳定性好	—	—
	镍铬硅膜	提高 ρ	—	—
	钽膜（βTa）	—	比 NiCr 膜性能较差，且较贵	钽膜电路电阻器
	氮化钽膜（Ta_2N）	比 NiCr 膜耐热性好	|TCR|较差，较贵	高精，高稳定电阻器
	钽铝膜			
	钽金膜	耐潮，耐热，稳定		
	钽硅膜	稳定，ρ 较小		
	氮氧化钽膜	稳定，ρ 较大|TCR|可调		
金属氧化物膜	二氧化锡膜	耐热好，耐磨性好，附着牢，ρ 较大，噪声小 ρ 和|TCR|变化方便	与金属接触电阻大不便引出	高温电阻器，小型大功率电阻器，电位器
	二氧化锡锑膜	ρ 较大，|TCR|较小，稳定		
	二氧化锡锌膜	性好		
	二氧化锡膜	ρ 大		
金属陶瓷膜	铬-一氧化硅膜（Cr-SiO）	可方便地调变 ρ 和|TCR|，ρ 大，价廉		高阻电阻器，电位器
	金-氧化钽膜（$Au\text{-}Ta_3O_5$）		工艺较复杂，价贵	
	铂-氧化钽膜（$Pt\text{-}Ta_2O_3$）			
	金-氧化钨膜（$Au\text{-}WO_3$）			
	铂-氧化钨膜（$Pt\text{-}WO_3$）			
	硅-氧化锰膜（$Si\text{-}Mn_3O_4$）			
	铁-硅（氧化）膜			
	铬-硅（氧化）膜			
	镍-硅（氧化）膜			
	铬-铁-硅（氧化）膜			
	铬-锗（氧化）膜			



3.5 光生伏特薄膜（photovoltaic film）

人类正面临着日益突出的能源匮乏和环境污染问题，而且能源需求量又逐年增加，新能源的开发和利用的任务显得十分紧迫。太阳能发电作为一种清洁而又取之不竭的新能源，正在受到人们的高度关注。除了没有污染，太阳能发电还具有诸如无磨擦的运动部件、寿命长、少维修等优点；而且与其他形式的发电设备相比，其发电量可以在小至毫瓦级、大至几百万瓦级的广大范围内加以应用。1954年，美国贝尔电话实验室发现当硅片内掺入微量杂质以后，其将太阳能转化为电能的效率会比早期的光电池高10倍以上。此后，研究工作一直在稳步地进行，太阳电池的应用程度也在逐步提高。硅太阳电池是目前太阳电池的主流。就大规模太阳光伏系统而言，Si由于其资源丰富、没有环境污染而成为最有前途的材料。单晶硅和多晶硅太阳电池转换效率高、可靠性好；非晶硅太阳电池成本低，能够大规模生产，能源回收期短。这是人们的普遍认识。提高能量转换效率，是其研究的重点之一。太阳电池转换效率的理论极限，取决于半导体的禁带宽度。单晶硅太阳电池的理论极限为28%，多晶硅太阳电池只能达到单晶硅的80%左右，非晶硅太阳电池的理论极限为15%。目前单晶硅太阳电池的转换效率已经能够达到20%以上，提高多晶硅电池转换效率的关键技术在于钝化表面和晶粒边界，日本京都陶瓷公司采用多晶硅衬底制成的大面积电池（15 cm×15 cm）获得了16.4%的高能转换效率。非晶硅太阳电池的研究工作始于1974年，第一个非晶硅电池只有千分之几的转换效率。20年后，人们在非晶硅材料的性能、电池的效率等方面取得了重大进展。人们评价太阳电池的性能总是以稳定效率为标准。非晶硅电池尽管具有许多单晶和多晶硅电池无可比拟的优点，但其稳定性比后两种电池差得多。非晶硅电池的不稳定性起因于S-W效应，近几年所发展的技术使非晶硅电池的稳定性有所提高，非晶硅太阳电池稳定效率的逐步提高促进了生产规模的扩大，美国USSC、Canon和Soarex三大公司分别建立了5 MW和两个10 MW生产线，已于1997年正式投产，这将推动非晶硅电池更大规模的应用。

Ⅲ-Ⅴ族化合物太阳电池　这类电池有GaAs电池和InP电池等。目前，美国国家可再生产能源实验室（NREL）已获得了效率为25.7%的GaAs电池，这是已报道的单结太阳电池中效率最高的。小面积多结GaAs电池的效率已超过40%。日本信州大学制造的InP电池转换效率为16.7%。最近，美国波音公司制作的机械叠层GaAs/GaSb电池的100个太阳的聚光条件下转换效率达到35.6%。

Ⅱ-Ⅵ族化合物太阳电池这类电池　以CdTe电池代表，其基本结构有两种：①玻璃/SnO_2/CdS-CdTe/背电极；②玻璃/SnO_2/CdS/CdTe/ZnTe/背电极近年来，CdTe电池的转换效率，无论是小面积还是大面积组件均有较大进展。美国南佛罗里达大学研制的小面积电池获得了高达15.8%的转换效率。在大面积组件方面，Solar-Cells Inc.在初期阶段就获得了转换效率为7.47%的大面积（60 cm×120 cm）电池组件；日本松下公司采用丝网印刷法制作的面积为900 cm^2的CdS-CdTe薄膜电池，其效率达8.7%。由于这类电池的材料本身是二元化合物，不存在组成控制问题，因此非常适合大批量生产。有预测显示，CdTe太阳电池的制造成本今后有可能比非晶硅电池还要低。

$CuInSe_2$薄膜太阳电池　$CuInSe_2$薄膜太阳电池最初是由德国的Hedstrom和瑞典的Schock小组共同开发的。由于其转换效率较高（可达15%）而且受环境影响小，近来备受人们关注。目前，用真空沉积法制造出来的$CuInSe_2$和$CuInGaSe_2$小面积（0.4 cm^2）电池，其转换效率分别达到15.4%和16.9%。用硒化法制造的$CuInGaSe_2$小面积（3 cm^2）电池，转换效率为15.1%。1996年，NREL又将$CuInSe_2$电池的效率提高到了17.3%。估计$CuInSe_2$电池的效率将来可能会达到20%，而且制造成本低，是晶体硅太阳电池的1/2～1/3，但是由于组分较多，结构复杂，$CuInSe_2$电池在稳定性和转换效率方面也还需进一步提高。

3.6 光电导薄膜（photoconductive film）

物质在受到光照以后，往往会引发某些电性质的变化，亦即光电效应。光电效应主要有光电导效应、光生伏特效应和光电子发射效应3种。物质受光照射作用时，其电导率产生变化的现象，称为光电导效应。这种半导体材料依据其禁带宽度的不同对不同波长的辐照光会有不同相应效果。材料的这种特性可以有许多应用。主要应用在非接触式光电开关和光控制元件，这种控制方式便于实现远距离的光控和微型化系统的光控，是实现现代自动化、智能化控制的重要手段；本征光电导器件主要用于可见光和近红外辐射，杂质光电导器件可以用来检测中红外、远红外的辐射，这就使光电导材料在军事领域具有重大的应用价值，例如可以制成光电导摄像管及固体图象传感器等。对光电导薄膜材料的研究和开发工作一直也是功能薄膜材料研究领域中非常活跃的。所涉及的材料也很丰富，这些材料主要包括：Ge和Si单晶以及以它们为基的掺杂体；化合物半导体有：CdS、CdSe、CdTe、ZnSe、HgSe、HgTe、PbS、PbSe、InP、InAs、InSb、GaAs、GaSb等。上述膜体材料的制备工艺很多，有电沉积、真空热蒸发、射频溅射、分子束外延、脉冲激光烧蚀法、金属有机化合物化学气相沉积等。各种各样的制备工艺及不同条件所得薄膜的结构与性质有较大差异，而薄膜结构对其光电性质有很大的影响。与分子束外延和金属有机化合物化学气相沉积相比，脉冲激光烧蚀法的主要特点在于：①非平衡态激光烧蚀产生的高密度羽状等离子体可将靶材料组份无失真地传送至沉积薄膜的衬底（尤其对多元化合物难熔材料）；②由于激光烧蚀在瞬间完成，避免了高温熔化过程，有利于消除杂质玷污；③激光烧蚀产生的等离子体具备一定动能，可以使薄膜在较高的气压和较低的衬底温度下进行生长，有利于提高氮的掺杂效率；④由于可以方便地控制激光脉冲能量和频率，因而使用多靶转换在一个系统即可实现原位多层异质结构和金属电极的生长，大大简化了实验装置和操作过程；⑤对真空度要求较低，可大大减少设备的费用。

3.7 透明导电薄膜（transparent conductive film）

透明导电薄膜是将光学透明性能和导电性能复合在一起的膜体材料，这一类薄膜的特殊性在于它打破了人们传统的认识。在自然界中透明的物质往往不导电，如玻璃、水晶等，导电的或者说导电性好的物质又往往不透明，如金属材料、石墨等。透明导电薄膜正因为将导电性能和透明性能结合了起来，成为功能薄膜中比较有特色的一类薄膜。

无机类透明导电薄膜有：金属膜系、氧化物膜、其他化合物膜（如：TiN、HfN、LaB_4等），其中以氧化物膜占主导地位。

制备透明导电薄膜的方法很多：物理气相沉积（PVD）（喷涂法、真空蒸发、磁控溅射、高密度等离子体增强（HDPE））、脉冲激光沉积（PLD）技术、化学气相沉积（CVD）、原子层外延（ALE）技术、反应离子注入以及溶胶-凝胶（Sol-Gel）技术等。然而，适合于批量生产且已经形成产业的工艺，只有磁控溅射法和溶胶-凝胶法。特别是，溅射法具有良好的可控性和易于获得大面积均匀的薄膜。

（1）制备

1）ITO 薄膜的制备　ITO 薄膜可以使用物理气相沉积方法制备，包括电子束（EB）蒸发和磁控溅射（直流和射频）。磁控溅射方法制备 ITO 薄膜是一种非常成熟的方法，主要是利用直流或射频电源激发 Ar 或 $Ar-O_2$ 混合气体，使气体中产生等离子体，对合金靶（In：Sn）或氧化物陶瓷靶（In_2O_3：SnO_2）进行轰击，通过控制工艺参数可在各种衬底上获得大面积均匀 ITO 薄膜。

2）ZAO 薄膜的制备　ZAO 薄膜的磁控溅射制备法是研究最多、最成熟和应用最广泛的方法。溅射法具有沉积速率高、适于大面积薄膜制备的优点，是目前最佳的优质氧化锌薄膜的制备方法，与 IC 平面器件工艺有兼容性。但是，要注意的是用溅射法制备透明电极时，不易得到平整度高的表面，而且此工艺使衬底受损。

在溅射工艺中，有两种靶材可供选用，其一，用金属锌靶和铝靶。好处是，这种靶制造方便，可达到高纯度，价格低廉，并且可用直流磁控溅射，成膜速率高。其不足之处是在成膜过程中，ZAO 薄膜的成分随锌靶的氧化程度而灵敏地变化。此外，锌靶的热辐射较大。其二，采用 ZAO 陶瓷靶，好处是膜体成分与靶材相同，工艺控制简单。其缺点是靶材制造麻烦，且不适宜于直流溅射。事实上，对比 ITO 薄膜采用 ITO 陶瓷导电靶溅射的工业生产，使用烧制出掺铝氧化锌的陶瓷导电靶，以满足以后 ZAO 薄膜工业化生产的需要是可能的，因为在 1 300℃以上对氧化锌陶瓷靶适当退火，可以把氧空位冻结保留下来。

除了磁控溅射制备法外，ZAO 薄膜还可以采用脉冲激光沉积。与其他工艺相比，具有可精确控制化学计量、合成与沉积同时完成、对靶的形状与表面质量无要求的优点，可以对固体材料进行表面加工而不影响材料本体。

ZAO 薄膜的不同用途对薄膜的结晶取向、表面平整度、导电性、光学性能及气敏性等有不同的要求，而薄膜的这些特性是由制备过程的工艺参数决定的。目前 ZAO 薄膜的制备技术有向着完善薄膜性能、降低反应温度、提高控制精度、简化制备成本和适应集成化等方向发展的趋势。

3）制备动向　最近几年，TCO 薄膜出现了一些新类型：

在 ZnO 基 TCO 薄膜中掺入 B、Al、Ga、In 和 Sc 等第 III 族元素，或掺入 Si、Ge、Sn、Ph、Ti、Zr 和 Hf 等第 IV 族元素，也可以掺 F^- 替代以 O^{2-}。使导电性能和热稳定性能提高。除 ZAO 外，ZnO：Ga 薄膜也获得了较低的电阻率。

为了开发适合特殊用途的 TCO 薄膜，对 TCO 材料进行组合，制备出具有新特点的 TCO 薄膜。例如，由磁控溅射法制备的 $ZnO-SnO_2$ 薄膜可以同时具有 ZnO 和 SnO_2 的优点。另外，由二元 TCO 材料之间以及它们与 MgO、Ga_2O_3 等材料组合可以得到一些其他的三元 TCO 薄膜，如 Zn_2SnO_4、$ZnSnO_3$、$MgIn_2O_4$、$GaInO_3$、$(Ga,In)_2O_3$ 等。同样，某些三元 TCO 材料之间也可以组合构成 TCO 薄膜，如：$Zn_2In_2O_5$-$MgIn_2O_4$、$GaInO_3$-$Zn_2In_2O_5$、$Zn_2In_2O_5$-$In_4Sn_3O_{12}$、$ZnSnO_3$-$In_4Sn_3O_{12}$、$ZnSnO_3$-$Zn_2In_2O_5$、$GaInO_3$-$In_4Sn_3O_{12}$ 等。由于 TCO 材料组合构成的多元 TCO 薄膜，可以通过改变组分而调整薄膜的电学、光学、化学和物理性质，从而获得单一 TCO 材料所不具备的性能，满足某些特殊场合的需要。

（2）应用　目前，TCO 薄膜主要应用于平板显示器和建筑两大领域。

In_2O_3：Sn（ITO）薄膜具有透明性好、电阻率低、易蚀刻和易低温制备等优点，是平板显示器领域中使用的 TCO 薄膜的首选材料。由于 ITO 薄膜材料具有优异的光电特性，因而近年来得以迅速发展，特别是在薄膜晶体管（TFT）制造、平板液晶显示（LCD）、太阳电池透明电极网以及红外辐射反射镜涂层、火车飞机用玻璃除霜、建筑物幕墙玻璃方面获得广泛应用。

ZAO 薄膜的电阻率已经达到了 $3.0\times10^{-4}\ \Omega\cdot cm$，在很大的厚度范围内，可见光（$\lambda=550$ nm）透过率几乎都在 87% 以上，在薄膜沉积过程中，沉积速率高，透过率对基片温度的敏感性比 ITO 低得多，其陶瓷靶材的制作成本远远低于 ITO 靶材的成本，而且相对密度可以达 99%。ZAO 薄膜所具备的特性，使其规模化生产效率更容易提高，成为替代 ITO 应用于液晶显示和等离子体显示等平板显示器的新一代薄膜。除此，ZAO 薄膜还可以应用于触摸式显示屏、平板式多晶薄膜太阳光电板中。

SnO_2：F 薄膜由于热稳定性好、化学稳定性好、硬度高、生产设备简单、工艺周期短、原材料价格低廉和生产成本低等特点，在节能窗等建筑用大面积 TCO 薄膜应用中，具有无可替代的绝对优势。虽然 SnO_2 薄膜的导电比不上 ITO 薄膜，但是作为薄膜太阳能电池中的透明电极却是一种很好的材料，可以广泛地应用于太阳能电池、显示器汽敏元件、抗静电涂层以及半导体-绝缘体-半导体（SIS）异质结间、现代战机和巡航导弹的窗口等处。

3.8　发光薄膜（light emission film）

发光薄膜是那些在热、光、电的作用下，能够产生一定波长范围的光的膜体材料，在信息、激光、计算机、自动化、航空航天以及现代化国防技术中有广泛而重要的应用。根据激发方式不同可以分为，热致发光薄膜、光致发光薄膜、场致发光薄膜和电致发光薄膜。根据膜体材料的组成，可分为无机发光薄膜和有机高分子发光薄膜。目前为止，无机发光薄膜的研究主要集中在稀土离子（Eu^{3+}，Tb^{3+} 等）或过渡金属离子（Mn^{2+} 等）激活的氧化物、硫化物、铝酸盐、硅酸盐、钒酸盐以及硼酸盐等。同传统的发光粉相比，发光薄膜在对比度、分辨率、热传导、均匀性、与基底的附着性、释气速率等方面都显示出较强的优越性。因此，发光薄膜在诸如阴极射线管（CRTs）、电致发光显示器（ELDs）及场发射显示器件（FEDs）中起着十分重要的作用。

用于发光薄膜的制备方法有许多，如：溅射法（sputtering）、金属有机物化学气相沉积法（MOCVD）、溶胶-凝胶法（Sol-Gel）、脉冲激光沉积法（PLD）、喷雾热解法（spray pyrolysis）、蒸镀法（evaporation）、电子束蒸发法（EB evaporation）、原子层外延法（ALE）等。每种方法都有独特的优点与局限性，制备时要根据对膜体性能的最终要求，来确定工艺。下面就与气相沉积技术相关的方法进行简介。

溅射法是在低气压下，让离子在强电场的作用下轰击膜料，使表面原子相继逸出，沉积在载体上从而形成薄膜的方法。溅射法在制备薄膜上有许多优点，如在溅射过程中膜料没有相态变化，化合物的成分不会改变，溅射材料粒子的动能大，能形成致密、附着力强的薄膜等。近几年在制备场发射显示器件、真空荧光灯、特别是在电致发光薄膜上有着较为广泛的应用，已成功制备了用于电致发光器件中的 Ga_2O_3：Mn、Ga_2O_3：Cr、Ga_2O_3：Eu、$ZnGa_2O_4$：Mn、$Zn_xMg_{1-x}S$：Mn、$Zn_xSr_{1-x}S$：Ce，用于 FED 的 $ZnGa_2O_4$、BN，用于各种显示器件的 $(Gd_{2-x}Zn_x)O_{3-\delta}$：$Eu^{3+}$ 红光材料等。

脉冲激光沉积法是利用高能脉冲激光束轰击靶材，使靶材表面的原子相继逸出，沉积在衬底上，形成薄膜的一种方法。脉冲激光沉积法的优点是简单，反应过程迅速，因为膜体与靶材成分一致，可实现一步合成，组成不会变化，反应温度低，通过正确选择基底和实验参数，可以很容易控制膜的生长取向、形貌和微观结构，合成时允许有相对较高的氧气含量（特别是合成氧化物时），所得薄膜致密、附着力强。脉冲激光沉积法在全色低电压 FEDs、大面积 PDPs、ELDs 上

有着较为重要的应用。近来已成功用于制备 ZnS、SrS、ZnO、YAG、Y_2O_3：Eu 薄膜及一系列 Er 掺杂的薄膜，如高浓度 Er 掺杂的 Al_2O_3 薄膜，可应用于高性能集成光路，$CaAl_2O_4$：Eu^{2+} 可用于各种显示器件，此外还有：$CaSiO_3$：MnPb、Zn_2SiO_4：Mn、Y_2SiO_5：Ce 及 Eu 和 Sm，Ce 和 Sm，Cu 和 Ge 共掺的 SrS 膜也可用于各种显示器件。

蒸镀法是一种物理镀膜的方法。它是在真空中，原材料通过蒸发沉积到载体上，从而生成所需要薄膜的方法。它不同于化学气相沉积法，在镀膜的过程中，并没有发生化学反应。蒸镀法也是一种在低温下得到高质量光学薄膜的方法，得到的膜是多晶的，定向生长的，满足计量比的要求或接近计量比，在可见区有很好的透明性。蒸镀法在制备电致发光薄膜上有着特别广泛的应用，典型的是 ZnGaS：Mn，ZnS：$CuCl_2$，ZnS：Mn 等薄膜的制备。

金属有机物化学气相沉积法是把含有构成需要元素的一种或几种化合物、单质气体输入反应腔，借助汽相作用，在基材表面发生化学反应（热分解反应或化学合成反应），从而生成需要的薄膜的方法。这种化学制膜的方法完全不同于物理气相沉积法（PVD），后者是利用蒸镀材料或溅射材料来制备薄膜的。金属有机物化学气相沉积法过程简单，成本低，可在较低温度下以较高的速度制备出高质量的膜，同时也容易控制掺杂的程度，改变激活剂。这种方法的应用较为广泛，典型的是红光材料 Y_2O_3：Eu^{3+} 的制备。

上述各种制备发光薄膜的方法虽都有着不同程度的应用，但却各有自己的优缺点。如溅射法、脉冲激光沉积法、金属有机物化学气相沉积法等方法，虽能控制薄膜的组成及生长方向，也可降低后处理温度，但设备昂贵，成本高，不适于制备大面积的薄膜等缺点是其无法克服的。文中没有介绍的溶胶 - 凝胶法，喷雾热解法等方法成本低，设备简单，适于制备各种形状的薄膜，但是不能精确控制组成、生长方向等问题。总之，发光薄膜制备技术的发展趋势是向着低成本，低廉设备，后处理温度不高，制备反应时间短，所制备膜体的形态可控。

4　光学薄膜与集成光学薄膜

4.1　基本光学薄膜

基本光学薄膜能够实现分光透射、分光反射、分光吸收以及改变光的偏振状态或相位，可用作各种反射膜，增透膜和干涉滤光片。它们赋予光学元件各种使用性能，对光学仪器的质量起着重要或决定性的作用。光学薄膜技术在光学领域内的地位和作用，是任何其他技术不能取代的。

（1）制备

基本光学薄膜的制作方法大致分为化学制膜法和物理制膜法两大类。化学制膜法有喷射法，CVD 法（化学气相沉淀法）和浸渍法。喷射法是最老的方法，与真空蒸散法或溅射法相比，简单且设备便宜。该方法是当炉内温度为 300 ~ 600℃时在被加热的基板表面上用溶解于乙醇溶液的金属盐溶液或溶解于有机溶剂中的有机金属化合物溶液，通过喷射的方式形成金属氧化物的薄膜。

CVD 法采用减压或等离子体沉积法在真空条件下，将挥发性的金属卤化物或金属有机化合物等在高温或等离子体条件下发生气体反应（热分解、氧化还原、氧化、置换反应等）在底板上制成氮化物、氧化物、碳化物、硅化物、高熔点金属、金属、半导体等薄膜。

浸渍法是将玻璃底板浸在预先配制好的溶于有机溶剂中的金属醇盐或乙基酸乙酸盐的浸渍液中经过一定的时间后以一定速度提升到严格管理的气氛中进行干燥，然后进行烧结形成所需的薄膜。

真空蒸发和溅射这两种真空物理镀膜工艺，是迄今在工业上制备光学薄膜的两种最主要的工艺。在溅射镀膜领域，有两极溅射、三极溅射、反应溅射、磁控溅射和双离子束溅射等沉积工艺。20 世纪 70 年代以来，出现了离子辅助沉积、反应离子镀和等离子化学气相沉积等一系列新技术。它们由于使用了带能离子，而提供了充分的活化能，增加了表面的反应速度，提高了吸附原子的迁移性，避免形成柱状显微结构，从而不同程度地改善了光学薄膜的性能，是当前光学薄膜制造工艺主要研究和发展方向。下面分别介绍。

1）真空蒸发镀　真空蒸发镀光学薄膜，在工业上的应用已近半个世纪。镀膜设备已由钟罩型周期设备发展到箱型全自动设备，并采用了先进的测试和控制技术。目前，该技术已能在 1.3×10^{-3} ~ 1.3×10^{-5} Pa 高真空和 1.3×10^{-6} ~ 1.3×10^{-9} Pa 超高真空，用电阻、高频、电子束和激光等加热技术，在玻璃、塑料和金属等基体上蒸发沉积 100 种以上的金属、半导体和化合物。然而，真空蒸发沉积薄膜的实际光学性能和物理性能同整体材料和设计的理论值相差很大，并存在下列主要问题。①薄膜的结构为含孔隙的柱状结构。该结构致使薄膜不均匀，界面和表面粗糙，对光散射，环境耐久性，光学稳定性和激光破坏阈值等性能有不良的影响。例如，薄膜中的孔隙由于毛细管作用，吸收环境中的水分。导致折射率增加和光谱物性向更长的波长方向漂移。柱状结构薄膜的激光破坏阈值比整体材料的低 10 倍。②附着性差。③沉积原子的能量低（最大仅为 0.1 eV），对薄膜的性能有非常不利的影响。④应力高。⑤难于制备高熔点和低蒸气压薄膜。

采用带能的离子工艺是真空蒸发镀膜工艺的发展趋势。使用带能的离子可将离子的动能转换成溅射能、离子注入能、在基体表面的迁移能和溶化形核中心的新增能，从而净化基片，增加生长膜的活化能和化学活性，改善薄膜的性能。在真空镀膜设备中产生离子的方向有两种。一种是在较低真空度的等离子区中产生离子。以此为基础，研究和发展了活化反应蒸发、离子镀、离化团束沉积、喷口离子束沉积和等离子体聚合等新工艺。这类工艺的缺点是，难于控制轰击离子的能量和淀积速率，必须使用导电的蒸发材料。另一种方式是，在高真空度下用分离的离子源产生离子。以此为基础，研究和发展了离子辅助淀积和离子束沉积等工艺。这类工艺可控制离子能量，电流密度、离子方向和种类。有人把前者称作低真空离子镀，把后者称作高真空离子镀。

2）离子镀　传统的离子镀工艺，在蒸发源（阳极）和基片（施加负偏压）之间施加 3 ~ 5 keV 电压以及通入氩气的条件下镀膜。这种方法的主要用途是在金属上制备耐磨和装饰等用途的镀层。这种工艺的主要优点如下。①镀膜的附着力极强。②镀膜的密度与整块材料的基本相同。③可在复杂形状的基片上制备相对均匀的薄膜，而且镀膜速率高。④离子轰击可加热基片（用电流密度为 0.5 mA/cm^2 的离子轰击基片，可获得几百度的温度）。该工艺的主要缺点是：①离子化程度低。②需要非常高的加速电压。③离子量少不利反应沉积。瑞士的 Balzers 公司在该工艺的基础上，研究和应用了制备光学薄膜的直流、低压反应离子镀新技术。用高频激活反应离子镀在玻璃上淀积 TiO - TiO_2 膜和 In - Sn 氧化物膜，用反应离子镀沉积钽的氧化物膜。

低电压高电流直流反应离子镀的设备见图 11.3-33，使用两个 6 ~ 10 kW、可偏转 270°的电子束蒸发器蒸发金属或低价氧化物。镀膜材料在坩埚中熔化成为导电的阳极。安装在设备侧面的一个等离子枪（热阴极型）向坩埚发射氩等离子束，使蒸发的镀膜材料和从设备底部导入的氧气和氮气等反应气体进行非常有效的离子化和活化。打开坩埚前方的活动



盖，基片上自带的负偏压（15～20 V）使氩离子加速到达基片，在0.1 Pa压力下制备光学薄膜。该工艺已用于光学薄膜生产，可在未加热的玻璃和其他基体上沉积单层和多薄膜，合成了几乎所有氧化物薄膜，还可沉积碳化物和氮化硅等非氧化物薄膜。该设备通过加射频电源等改动，还可合成ZnS和BaF_2这样的软薄膜。该工艺具有下列突出的优点：①采用直流低电压（50 V）、大电流（70 A）电源，产生低能（20 eV）离子和低的电流密度（0.2 mA/cm^2），可避免沉积时分解镀膜。②获得完全氧化、无吸收、表面非常光滑的高质量光学薄膜（表11.3-21和表11.3-22）。③该设备不需更改，可随时转换进行传统的反应蒸发镀膜工艺。④沉积速度高（0.5 μm/s），均匀性好，在整个基片架上可达到±1%的厚度分布。⑤可快速在各种较大面积的基片上镀膜，有希望成为工业上大量生产多用途光学薄膜的一种最实用的新技术。离子镀的氧化物和氧氮化物膜的非光学性能见表11.3-21。

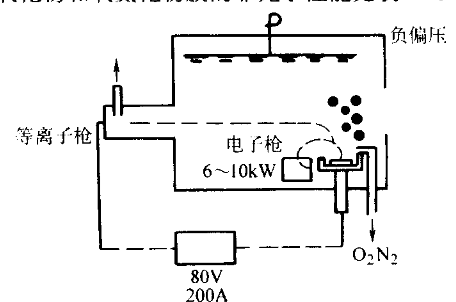


图11.3-33　低压高电流直流反应离子镀系统的简图

表11.3-21　离子镀的氧化物和氧氮化物膜的非光学性能

镀膜（在未加热的玻璃上淀积）	结构（电子衍射）	显微结构（扫描电镜，透射电镜）	水蒸气吸收	在玻璃上的附着性	压痕硬度/耐擦伤性	固有机械应力
TiO_2	非晶体	致密，均匀	无水吸收	所有的镀膜都是优良的，其值为24～25 N（这是高强度玻璃基体开始破坏的值）	压痕硬度比玻璃的努氏显微硬度高依照英国军用规格MIL-C-675C，具有优良的耐擦伤性能	所有$n_d = \lambda/4$的氧化物膜，压缩应力为10^4 N/cm^2在较厚的膜和多层膜中增加应力，而是减缓应力
Ta_2O_6	非晶体	致密，均匀				
ZrO_3	晶粒最细的多晶体					
HfO_2	非晶体	致密，均匀				
Y_2O_3	非晶体	致密，均匀				
Al_2O_3	非晶体	致密，均匀				
SiO_2	非晶体	致密，均匀				
SiO_XN_Y	非晶体	致密，均匀				

3）离子辅助镀膜工艺　该工艺的独特之处是，在1.3×10^{-2}～1.3×10^{-4} Pa压力的高真空蒸发室中设置与镀源不发生关系的独立离子源，用该源产生带能离子束直接轰击基片和生长薄膜，从而获得净化基片、提高镀速和薄膜质量的效果。目前，该技术已用于生产光学薄膜，具有下列主要优点：独立的离子源可调节离子能量、电流密度、方向和入射角等参数，因而能控制镀膜的物理和化学变化；适合在塑料、有机玻璃和半导体等不宜加热的基片上制备光学薄膜。已在软化温度为200℃的重金属氟化物玻璃上，于100℃低温成功地沉积了对0.5 μm厚度耐水，耐擦伤的MgF_2保护膜。使用电流密度为50 μA/cm能量为700 eV的氩离子束，在石英上于50℃沉积了MgF_2薄膜。使用250 eV低能氩离子束轰击塑料、半导体和某些金属基片，在常温下制备了MgF_2薄膜；获得充填密度高、具有较好化学计量比，应力小和附着性好的薄膜。充填密度高可使薄膜折射率高，较硬，吸水少。有人用氩氧离子束轰击Ta_2O_5膜，使折射率从无轰击的2.16增加到2.28。Martin等人首次报道，用氩离子辅助淀积了硅、钛和锗不吸水的致密氧化物。离子辅助沉积有下列两个问题：其一，由于离子束的择优溅射作用，膜层中堆积了改变成分的组分。其二，Al_2O_3/SiO_2和Ta_2O_5/SiO_2抗反射薄膜和钼-钇铝石榴石激光器用镀膜的激光破坏阈值比用传统蒸发法的低。可能的原因是，薄膜中含来自离子源阴极和栅极的杂质和硬膜中的内应力较大。该工艺的局限性是，由于离子枪尺寸和抽气系统效率的限制，不适宜于在工业生产中大规模采用。该工艺一般用于在小到中等尺寸的基片上沉积光学薄膜。离子辅助沉积的核心是离子源（离子枪），常用的有Kaufman离子源，RF（射频）离子源，冷阴极离子源和End-Hall无栅极离子源。这四种主要离子源的特点示于表11.3-22中。离子辅助沉积用的离子源必须满足下列条件：离子能量低（10～500 eV），离子电流高；灯丝、栅极和其他组件不能污染薄膜；使用寿命长。离子电流密度和离子能量对薄膜的n值有明显的影响。Al_2O_3和Ta_2O_5膜的n值在一定范围内随离子电流密度的增加而提高。镀膜时，对每一种薄膜材料都需采用一种最佳的离子电流密度，以便薄膜具有最小的光吸收损失。对每种薄膜材料采用相应的临界离子能量轰击，可获得最大的n值。例如，在制备工作波长为400 nm的Ta_2O_5膜时，采用300 eV的临界离子能量轰击获得2.28的最大n值。在制备工作波长为350 nm的Al_2O_3膜时，采用1 000 eV的临界O_2^+离子能量轰击获得最大的n值为1.70。采用负氧离子轰击，具有最好的氧化效果。离子电流密度为16 $\mu A/cm^2$、能量为600 eV的氖离子轰击，沉积了15层由ZrO_2/SiO_2组成的窄带干涉滤光片。水气吸附使该滤光片的峰值波长漂移从没有离子轰击的8 nm

表11.3-22　离子辅助淀积光学薄膜用的宽束离子源

离子源类型	Kaufman源	RF源	冷阴极源	End-Hall无栅极源
栅极数目/个	1（100目）	3	1	0
离子束电压/V	50	100	800	50
在40 cm距离处的离子电流密度/$MA\cdot cm^{-2}$	0.06	0.4	0.3	0.8
能量范围	宽	单能	宽	宽
离子束的发射度	宽	窄	宽	宽
离子的极性	正	正	正+负	正
在氧中平均寿命/h	2（栅极）	无限	无限	9（灯丝）



减小到0.6 nm。用Ebert离子源沉积的35层BeO/SiO_2膜堆，用作工作波长为193 nm的氟化氙激光器的反射镜，获得99%的反射率。利用脉冲持续时间为15 μs测得的激光破坏阈值为$7.2 J/cm^2 \pm 0.8 J/cm^2$，相当于电子束蒸发45层$Al_2O_3/SiO_2$膜堆的4倍，电子束蒸发35层$Al_2O_3/MgF_2$膜堆的10倍。还有资料报道，离子辅助沉积的33层$Ta_2O_5/SiO_2$可见光反射膜，达到$0.9996 \pm 0.0002$的最大反射率，并且$Ta_2O_5$膜的吸收和散射损失都很小。因此，离子辅助淀积工艺具有良好的应用前景。

4) 活化反应蒸发　活化反应蒸发是反应蒸发工艺的发展。它是在基片和蒸发源之间设置一根辅助电极，在蒸发源和该电极之间放电产生等离子区，使氧等反应气体离子化而加速沉积过程的一种方法其装置如简图11.3-34。蒸发源为辉光放电点火阴极。基片接地或不接地，可为正极或施加负偏压。为了产生低能电子和增强辉光放电，可在电极和蒸发源之间附加由灯丝和辅助阳极组成的一个电离器或者一个RF（射频）放电装置。该方法的工艺参数是：沉积速率0.5 nm/s，反应压力2×10^{-2} Pa，加速电压200 V，在基片上的平均离子能量100 eV，放电电流5 A，在基片上的离子电流密0.1 mA/cm^2。

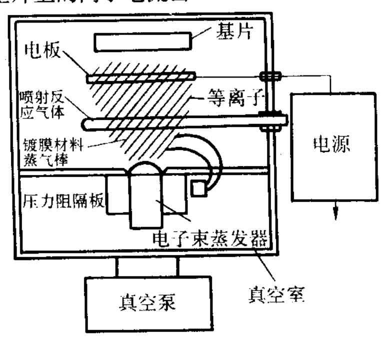


图11.3-34　活性反应蒸发设备的简图

5) 离化团束沉积　该工艺的特点是用带能分子团构成的离子束代替常规的原子离子束，稳定地实现了低能离子轰击。其原理见图11.3-35。镀材在有一个小喷口的坩埚中于1 Pa压力下加热，喷出蒸气，在紧靠镀材蒸气喷出口处，设置一个电离器。氧气等反应气体在该电离器中于10^{-2} Pa以下的压力电离，喷出。于是，在镀源和电离器上方的电极间产生一个等离子区。在该区中，形成由成百上千个分子组成的无数分子团。每个分子团携带如同原子离子的能量，形成分子团离子束，在3 000 V的加速电压下射向压力为5×10^{-3} Pa沉积室中的基片。分子团冲击基片时，分裂成无数单独的分子，分散了能量，使每个分子仅有几个eV能量。该工艺可制备金属、金属氧化物和低熔点化合物膜以及反射红外线的ZnS和PbF_2薄膜。有人采用了类似该工艺的喷口离子束工艺沉积SiO_2膜。分子团离子沉积工艺的主要优点是：镀膜时可高速均匀的形核；可在低温下沉积改善附着性、密度和应力的薄膜；沉积速率较高，为0.2 nm/s；主要问题是：需要找适宜的坩埚材料，以便蒸发高熔点介电材料；基片架的尺寸小，固而该工艺不适宜大规模生产光学薄膜。

6) 离子束沉积　该工艺是通过溅射或气体放电离子源使沉积原子完全离子化、加速和沉积到基片上的一种工艺（工艺原理见图11.3-36）。沉积原子的能量，可通过基片上的偏压进行调节。该工艺可在室温下沉积类似金刚石的介电碳膜，并显著改善其性能，但沉积速率低。

(2) 应用

光学薄膜技术从理论、计算、设计、测量和工艺已形成完整的体系，广泛地应用于日常生活、工业、农业、建筑、交通运输、医学、天文学、军事和宇航等宽广的领域。

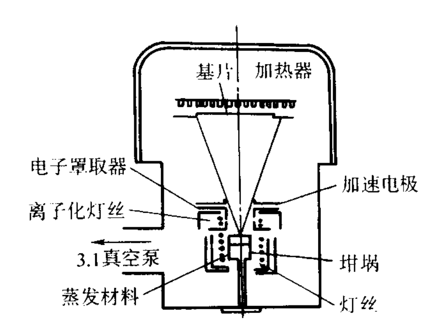


图11.3-35　离化团束镀膜设备的简图

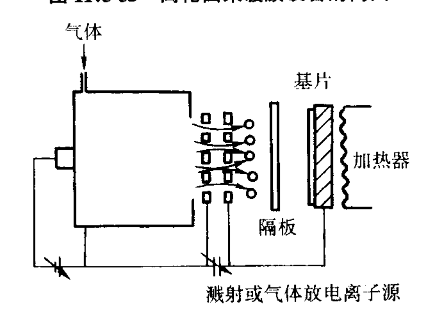


图11.3-36　离子束沉积工艺的原理

在日常生活中，镜子是用化学法在玻璃背面镀银的一种背面镜。眼镜片用真空法镀着色膜或多层增透膜。照相机的物镜，摄影机的镜头，望远镜的透镜以及显微镜、测距仪和潜望镜的棱镜和透镜都必须镀增透膜。用多层介质膜组成的分光镜，可把白光分成红、绿和蓝三原色，用于彩色电视和彩色印刷等多方面。掺锡的氧化铟光学薄膜，可反射红外线，透过可见光，用作微波烤炉窗口玻璃上的透明隔热膜。这种薄膜沉积在灯泡壁上，可使灯泡照明度变好和节约电能。

在工业上，光学薄膜广泛地应用于各种产品。在激光技术中的主要应用是激光反射镜的反射膜，激光材料的蒸透膜，倍频及参量放大器薄膜和薄膜偏振镜等。光盘上真空沉积碲、铋、硒等金属膜，用作光的储存介质，其存储的信息量是同面积磁盘的100倍。用$ZnS\text{-}MgF_2$和$TiO_2\text{-}SiO_2$等多层全介质膜制的冷光镜反射可见光，透过红外光，用于放映机、幻灯机、复印机以及电影和电视摄影用的大功率泛光灯上。反射红外线、透过可见光的薄膜制热反射镜，常和冷光镜配合使用，屏蔽热辐射。黑铬、黑镍、铝和钨等金属膜，氧化铟、氧化锡、硅和锗等半导体膜，$Cr\text{-}Cr_2O_3$、Au-MgO和$Ni\text{-}Al_2O_3$等金属-陶瓷膜，可制选择吸收太阳能的材料。在玻璃上真空沉积锗、钼、钨、铬和镍-铬等金属制的中性密度滤光片，用于各种测量和分析仪器。用真空蒸发和溅射制的氧化铟、氧化锡、氧化隔和金等材料制的透明导电薄膜，用于电子表与电子计算器的显示以及仪表的抗静电镀层等用途。为了装饰和装璜，玻璃和塑料等廉价材料制的消费品和汽车零件等工业制品镀金、银、铜和代替金的CuAl和CuZn合金。用镀金属或介质膜的透明玻璃或塑料制成压制物，然后切割，可制人造宝石。

在农业上，美国研究了促进植物生长的热反射镜型农用特殊隔热薄膜。炎热的夏日，一品红在只透过可见光，反射红外光的隔热膜暖房中生长茂盛。冬天，特制的隔热膜暖房节约能源消耗49%，使植物生长良好。

在建筑上，用真空蒸发或磁控溅射法在透明的塑料薄膜上沉积阳光控制膜（金属薄膜）和热反射镜型膜（掺锡的氧化铟膜和介质—金属—介质多层膜），然后将其贴在窗玻璃或夹在两块窗玻璃之间。阳光控制薄膜可见光区的透射率

低，在红外区有80%～90%左右的反射率，因而隔绝了室外的热辐射，室外看不清室内，而室内却能看清室外。该薄膜还用于汽车窗玻璃。反射镜型薄膜有夏天型和冬天型两种。夏天型膜透过太阳光谱中的可见光，反射近红外和红外区的热量。冬天型膜透过可见光，为了取暖还透过近红外区的太阳辐射，高反射红外光以避免室内的红外热辐射散失。为了消除窗玻璃上结冰和起雾对视力的影响，在高级建筑、飞机和车辆上的窗玻璃上镀制或镶嵌透明导电薄膜。

在天文学方面，已用专用大型间歇式真空镀膜系统，在厚度为60 cm、重约14 t的大型天文望远镜的玻璃陶瓷基底上镀铝膜。

在军事上，宽带增透膜和宽带高反射膜广泛用于军用光学仪器。用具有一定工作波长的滤光片和其他部件组成的红外探测器和红外器件，可探测发出大量热能的导弹和飞机等军事目标的行踪。这些器件也用于红外制导导弹。热成像仪光学器件上镀制的硬碳膜和金刚石膜，耐风沙和雨水。坦克用激光测距仪的镜头，需镀增透膜和防霜导电金属膜。透明的导电薄膜用于战斗机上防雷达。

在宇航技术方面，科学卫星表面镀铝和氧化硅膜，可使卫星的温度控制在10～40℃范围。硅太阳能电池是空间飞行器的主要能源。通常在太阳能电池的熔石英盖片上沉积热性能控制滤光片。该滤光片只允许透过可转变成电能的太阳可见光和近红外区的辐射，反射有害的红外区热量。

4.2 控光薄膜

(1) 电致变色薄膜 (electrochromic film)

电致变色是指电致变色材料在电场作用下，发生离子与电子的共注入与共抽出，使材料的价态与化学组份发生可逆变化，从而使材料的透射与反射特性发生改变。

电致变色薄膜大致可分为无机电致变色薄膜和有机电致变色薄膜。其中的无机材料因其抗紫外性能优于有机材料而更具优势。无机电致变色薄膜材料多为过渡金属氧化物或其衍生物。过渡金属氧化物中金属离子的电子层结构不稳定，在一定条件下价态发生可逆转变，形成混合价态离子共存状态。随离子价态和浓度的变化，颜色也发生变化，大多局限在无色、兰色或棕色之间的转换。依据其变色特性又可分为阴极电致变色薄膜材料和阳极电致变色薄膜材料。

① 阴极电致变色薄膜在高价氧化状态下无色，在低价还原状态下着色。如WO_3、MoO_3、Nb_2O_5、TiO_2等。此类薄膜的常用制备方法是：真空蒸发、化学气相沉积，电子束蒸发、反应溅射、电化学沉积，阳极氧化，溶胶－凝胶等。其中溶胶－凝胶法因可实现大面积工业化生产，且膜的性能、结构易于调整而受到重视。MoO_3也是研究较多的电致变色材料，其变色机理与WO_3相似。它在可见光区有较平滑的吸收光谱曲线，并有灰色变色特性，因而具有比WO_3更加柔和的中性色彩。

MoO_3膜也有多晶态和非晶态两种形态，其晶化温度在225～275℃。此外，人们常把MoO_3加入到WO_3膜中制备混和膜。混合膜中Mo和W位置的电子转移引起更高能量的吸收，其吸收带比单独氧化物膜的吸收带要宽。改变混和膜中Mo与W的比例，可制得不同电色特性的膜。此类混合膜常用于可见光和近红外区滤挡片。

② 阳极电致变色薄膜材料在低价还原状态下无色，在高价氧化状态下着色的电致变色材料，如IrO_x、Rh_2O_3、NiO、Co_2O_3、MnO_2等。常用的制膜方法是阳极氧化、反应溅射，电化学沉积，电子束蒸发、溶胶－凝胶等。IrO_x（氧化铱）具有由透明态向蓝黑色转变的电变色效应。Rh_2O_3（氧化铑）可在正电压下由黄色变为暗绿色或紫褐色。与其他的电致变色材料相比，NiO_x（氧化镍）电致变色薄膜具有对比度高、光学密度变化大、稳定性及可逆性好、响应快、着色效率高、易于制备、薄膜价格低廉、电变色性能好等优点而受到重视，其透过率可调范围主要在可见光区，并且透过率的动态可调范围较大，特别是经过1×10^5次循环后，其电致变色性能降低较小，特别适合于制作长时间记忆、低开关速率的大面积灵巧窗（smartwindow）及信息显示器件。因此，氧化镍电致变色薄膜近年来受到越来越多的重视。氧化镍是典型的过渡金属氧化物，采用各种方法制备的氧化镍薄膜中镍的价态及薄膜的成分对电致变色起着重要的作用。表11.3-23是常见无机电致变色薄膜材料及其变色效率。

表11.3-23 常见无机电致变色薄膜材料及其变色效率

变色膜	致色类型	制备条件	变色效率 η (λ) /$cm^2\cdot C^{-1}$	λ/nm
a－WO_3	阴极	溅射等	132	800
c－WO_3	阴极	溅射（310℃）	72	800
c－MO_3	阴极	溅射（350℃）	93	800
a－WO_3	阴极	真空蒸发	35～48	633
$Ir0_x$	阳极	电沉积或溅射	15～18	633
$Ni0_x$	阳极	电沉积	约50	440

1) 制备　制备无机电致变色薄膜的方法有：热蒸发、溅射（直流、交流和磁控）、化学气相沉积、阳极氧化和溶胶－凝胶法。在此，分别简介氧化钨（WO_3）、氧化钼（MoO_3）、氧化铌（Nb_2O_5）、氧化镍（NiO）薄膜的制备。

① 氧化钨薄膜。WO_3膜有非晶膜和多晶膜两种。非晶薄膜的着色/褪色反应速度快，多应用于显示装置；多晶膜在红外区有高的反射率，且耐热和耐辐射，多用于智能窗。WO_3膜的晶化温度在350～400℃，故制膜过程中要调节好热处理温度，以获得所需要的膜结构和性能。WO_3薄膜的变色特性很大程度上受到制备方法的影响，它可以采用电子束沉积，溅射，热蒸发，脉冲激光沉积和电化学沉积等方法制备。其中射频溅射法制备WO_3薄膜是一种非常有效地研究手段。

用于射频溅射的靶材多采用纯金属钨片，但纯金属钨片造价较高，也可以采用廉价的三氧化钨粉末压制、烧结而成的靶材，制备非晶态的WO_3薄膜。射频电源频率为13.56 MHz，系统真空度超过10^{-4} Pa，用镀有ITO透明导电薄膜的玻璃作为基底。基底方块电阻为15 Ω，清洗后，放置在与靶距离为6 cm的底座上，溅射时基底自然升温至110℃左右。溅射气氛为$Ar+O_2$的混合气氛，按照不同氧分压（$O_2/Ar=2$）在混气瓶中混合，然后通过一个精密微调阀送入真空室，溅射压强保持在100 Pa，溅射电压为2 kV，溅射功率约为60 W，溅射时间根据膜厚来确定。

WO_3薄膜也可以采用化学气相沉积（CVD）方法来制备。等离子体沉积实验装置见图11.3-37。两个水平且平行的电极板之间的距离可以根据激发源的功率、反应腔压强来调整，一般在几个厘米之间。衬底通常使用具有一定电阻的导电玻璃，也可以用其他半导体材料，如硅。衬底温度为100℃左右，等离子体发生器的输入功率为40～50 W，钨源气体为WF_6或$W(CO)_6$，但二者有毒，也可以采用无毒的$WOCl$，等离子体源气体为He－O_2混合气，工作压力为250～500 Pa。在此工艺下，可以得到非晶WO_3薄膜。如果对得到的非晶WO_3薄膜进行回火，可得到晶态WO_3薄膜。图11.3-38和图11.3-39分别为热处理温度对WO_3薄膜的膜体



结构及其性能的影响。

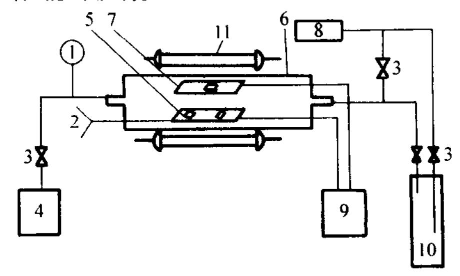


图 11.3-37 等离子体沉积实验装置

1—气压计；2—热电偶；3—真空阀门；4—机械泵；5—反应室；6—基片；7—电极板；8—等离子体气源入口；9—射频发生器；10—钨源瓶；11—加热汞灯

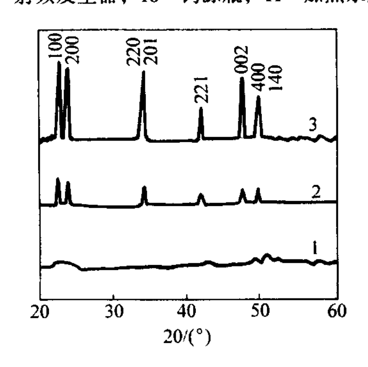
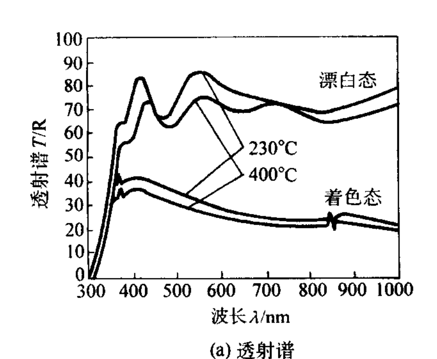
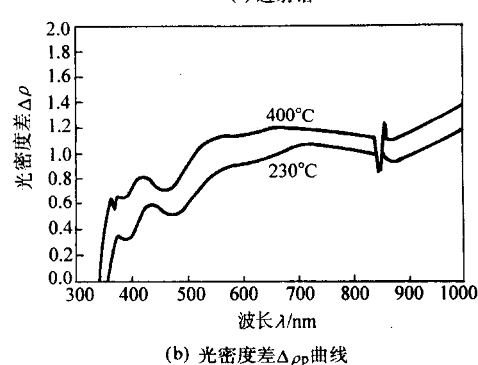


图 11.3-38 不同退火温度对膜体晶化的作用

1—沉积态；2—400℃退火；3—600℃退火



(a) 透射谱



(b) 光密度差 $\Delta\rho_P$ 曲线

图 11.3-39 不同温度热处理对 WO_3 薄膜的光学性能影响

此外 WO_3 的复合物如 M_xWO_3（M 为 Li、Na、H）等也具有类似的电致变色效应。金属 Au 和 Pt 加入到 WO_3 膜中也可制成电致变色材料。

② 氧化钼薄膜。氧化钼（MoO_x）中 MoO_3 薄膜所表现优良的变色效果，如在可见光区的良好的吸收能力和良好的可逆变色性，使其在高密度储存、大面积光显示、光调制装置等方面有广阔的应用前景。目前，三氧化钼薄膜备受人们的关注，其制备方法已成为它走向实用化的关键技术。至今，很多制备 MoO_3 薄膜的方法被尝试，如真空蒸镀法、溅射法、电解沉积法、凝胶－溶胶法等。比较而言，蒸镀法、溅射法技术较复杂，对原料和设备要求高，电解沉积法属于电化学法，处于尝试阶段；凝胶溶胶法因其设备简单、便于控制、易于大面积镀膜而受到广泛的研究。用化学气相沉积法制备三氧化钼薄膜，其前驱为六羰钼，可在 300℃的底衬玻璃上制出纳米级非晶质三氧化钼薄膜，再将这种非晶质薄膜嵌入 0.3 mol 的氯酸锂丙烯碳酸盐溶液中，通入 1 A 的电流，三氧化钼在固体电解质发生还原与氧化反应，引起对光的吸收，库仑分析表明，其着色效率为 25.8 cm^2/C。

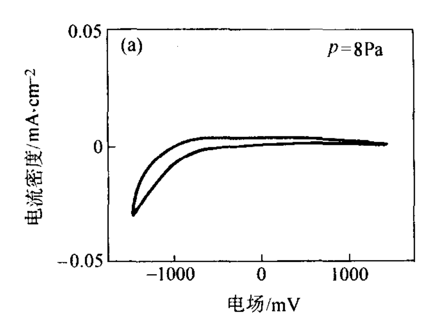
③ 氧化铌薄膜。氧化铌（Nb_2O_5）薄膜是具有发展前途的阴极着色薄膜，其电致变色性能可与获得广泛研究并获得一定应用的氧化钨的性能相媲美，可与氧化镍组成最优性能匹配的互补型电致变色智能窗！制备氧化铌电致变色薄膜的方法有金属氧化法、电子束蒸发法、溅射法、阳极氧化法、化学气相沉积法，脉冲激光沉积法、溶胶－凝胶法等现代薄膜制备技术。用氧化法制备的薄膜直接沉积于铌金属电极表面，只适合用来进行相关的现象和机理研究。电致变色 Nb_2O_5 薄膜主要是用溅射法和溶胶－凝胶法制备的，但适合于制备 Nb_2O_5 薄膜的前驱体铌醇盐和无机盐均很不稳定，使得工艺控制极为困难；用反应溅射法制备化合物薄膜，通过调节溅射室内的气体组成和压力可以控制薄膜的组成和形貌；通过控制溅射基片的基底温度可以调节薄膜的微观结构，分别获得无定形和结晶态薄膜，从而调节和裁剪薄膜的主要性能，特别是在诸如电致变色器件等多层薄膜结构的制备方面更具有其独特的优越性。

以直流磁控反应溅射制备 Nb_2O_5 薄膜工艺，简介氧化铌薄膜的制备，介绍溅射工艺参数对薄膜组成、结构和性能的影响。

靶材为高纯金属铌（99.9%），直径为 100 mm，根据不同目的，可选用 ITO 玻璃或单晶硅片作为基体，基片温度可以加热到 400℃，靶与基体的距离为根据溅射功率和反应腔压强来调节，一般为几个 cm，溅射气体为 Ar 和 O_2，本底真空度超过 10^{-3} Pa。

采用这种工艺制备的氧化铌薄膜，在基片温度为 300℃时，出现微弱的结晶峰，随着基片温度的进一步提高，晶化明显，但结构极不完整，表现出极强的晶体取向生长，占优晶面分别对应沉积薄膜中的假六方相（TT－Nb_2O_5）五氧化二锡的（001）和（002）晶面。在较高的溅射气压下，沉积粒子承受频繁的碰撞，到达沉积基片时其能量显著减小，原子的扩散能力下降，导致薄膜的结晶程度低，抑制了沉积薄膜的取向生长，表现为衍射峰的强度弱。同时，在单位时间内沉积到基片的粒子数量也减少，薄膜的沉积速率下降。氧化铌薄膜的表面成分与高纯五氧化二铌粉末的成分基本一致。从图 11.3-40 中可见溅射工艺对氧化铌薄膜的电致变色性能有很大影响。

④ 氧化镍薄膜。氧化镍（NiO）薄膜是阳极致色材料，可以与 WO_3 等阴极致色材料一起组成互补电变色器件。在可见光谱区域，氧化镍薄膜具有较强的宽带吸收特性，呈现出很高的致色效率和中性的灰色色彩。与其他电致变色材料相比，它具有：a. 漂白态与着色态之间光学密度跨度大；b. 着色效率高；c. 稳定性及可逆性好，寿命长；d. 成本低等优点。因而，氧化镍电致变色器件特别适用于制造低开关速度的大面积调光玻璃和电子信息显示器件。氧化镍薄膜的制备可用阳极氧化、阴极淀积等电化学工艺，也可用电子束蒸发、溅射等物理方法。前者不必活化即可制备出电化学活性



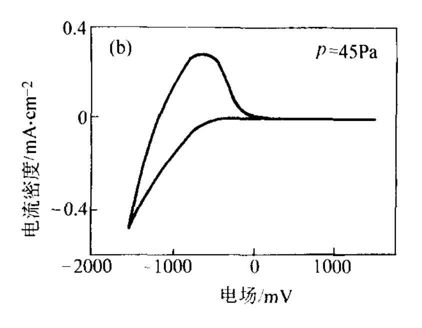


图 11.3-40　不同溅射总气压下沉积薄膜的循环伏安特性

良好的电变色薄膜，但薄膜的附着性能不理想，又由于变色循环寿命比较有限，虽然可通过热处理等手段提高其循环变色寿命，然而往往会损失原先的电致变色性能，所以在制备实用性器件时困难很大；后者不仅具有较好的电致变色性能，而且具有相当好的变色循环寿命，在实用性器件上已得到应用，然而物理方法制备的薄膜往往因比较致密，薄膜中缺少水合化水而使其在正式使用前必须经历水合化手续。物理方法中，溅射方法制备的薄膜有良好的附着性能，但薄膜的活化手续较困难，电子束蒸发的氧化镍薄膜则兼具有电化学方法及溅射方法的优点。

采用电子束蒸发方法制备氧化镍薄膜的工艺如下：所用蒸发材料为光谱纯氧化镍粉末颗粒，基片如果是掺 Sn 氧化铟（ITO）透明导电玻璃，沉积前要经过清洗，清洗方式为先用乙醚乙醇擦洗，然后置于电阻率大于 2 MΩ·cm 的去离子水进行两次超声清洗，取出后用干净空气吹去水珠，再用红外灯烘干，在薄膜尚未冷却时即放入真空室中。真空室本底真空抽至 2×10^{-3} Pa，沉积时环境为氧气气氛，气压为 2×10^{-2} Pa。镀膜时先将电子束电流调整至所需的蒸发功率，然后移开挡板进行蒸发，蒸发速率为 1 nm/s，淀积薄膜的厚度为 200 nm。如果蒸镀速率较低，所制备的薄膜通常具有较大的晶粒，导致薄膜的电致变色性能下降；提高蒸镀速率，又往往会因氧的择优释放而导致薄膜中含氧量减少，同样不易获得理想的电致变色性能。因而在蒸镀 NiO 粉末颗粒时，在真空室中充有一定的氧有利于提高薄膜的淀积速率，从而获得符合一定化学计量比的非晶或纳米晶粒结构薄膜，这种薄膜在实验中已证明具有很好的动态电致变色范围。样品在空气中的热处理的马弗炉中进行，炉温控制范围可在室温至 900℃之间调节，真空中热处理时，真空度为 10 Pa。从图 11.3-41 中可以看出热处理对膜体性能的影响。

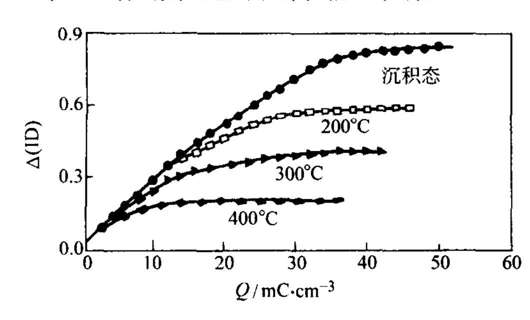


图 11.3-41　热处理对沉积的薄膜的致色效率的影响

2）应用　电致变色薄膜在电场作用下对光线起调制作用，而且因其具有不受视角限制、驱动电压低、透光率可在大范围内调节等优点，适合应用于多个领域：与平板玻璃相结合制成建筑物的智能窗（smartwindows），可实现对室内温度的调节，以节约能量，减少污染。同时，也可用于交通工具（火车、汽车等）、电色储存器件及大屏幕显示。

（2）磁光薄膜（magneto optic film）

磁光薄膜不同于磁光记录薄膜，主要是指具有巨磁光法拉第旋转效应的磁光薄膜，是实现薄膜波导型器件的关键。研究较多的是 YIG 石榴石磁光薄膜材料。YIG 磁光薄膜材料的研究可以大致分为三个阶段：①未掺杂 YIG 薄膜基本性能的研究；②各种元素掺杂对 YIG 磁光薄膜的物理性能及磁光性能的影响；③选用 Bi 或 Ce 元素掺杂的 YIG 薄膜构造薄膜波导型磁光隔离器和磁光环行器。

1）Bi:YIG 薄膜的制备　Bi 替代 YIG 薄膜一般是由液相外延法（LPE）法制备的，具体的方法简述如下：以 $PbO-B_2O_3$ 为助熔剂，在 GGG 单晶的（111）面上外延生长 Bi:YIG 单晶薄膜。它的特点是能够生成 YIG 单晶薄膜，且其缺陷较少，磁光性能良好。由于采用助熔剂，虽然可以有效地降低薄膜的生长温度，但同时，由于二价 Pb 离子的引入不可避免的影响到薄膜的光学性能，造成薄膜光吸收系数的增大。另外，该方法制备的薄膜在组分上与化学计量成分略有偏离。

在可见光和近红外光波段，Bi 替代 YIG 具有比常规的 YIG 大得多的法拉第旋转系数，并且法拉第旋转系数的大小与 Bi^{3+} 离子在 YIG 晶体中的含量成线性关系。据 Robertson 等人报道，Bi 替代 YIG 石榴石薄膜在可见光波段的光吸收系数大于不含 Bi^{3+} 的 YIG 石榴石薄膜，但从总的效果来看，Bi^{3+} 离子引入到 YIG 中可以得到较大的磁光优值。据文献报道，当测量所用的光波长为 1.152 μm 时，YIG 单晶薄膜的法拉第旋转系数为 280°/cm，光吸收系数为 3.5 dB/cm。由此可计算出其磁光优值为 80°/dB。用 LPE 法在衬底材料为（110）取向的 $Nd_3Ga_5O_{12}$（NGG）上制备了 $(Gd, Bi)_3(Fe, Al, Ga)_5O_{12}$ 薄膜，测得法拉第旋转系数高达 1 880°/cm，薄膜的光吸收系数为 7.04 dB/cm，与此对应的磁光优值高达 267°/dB，薄膜中 Bi 的含量为 1.56 mol/fu。Bi:YIG 薄膜的特点是：同一组分的薄膜，在红外光波段和在可见光波段的法拉第旋转系数的符号均为负，并且在红外光波段的法拉第旋转系数远较可见光波段的法拉第旋转系数小。引入 Ga^{3+} 离子对 Fe^{3+} 进行替代后，其法拉第旋转系数的符号会改变。因此，通过调节 Ga 的替代量可以改变法拉第旋转系数的符号。这一特性相当重要，利用这一特性可以制备具有双层结构的薄膜波导型磁光隔离器。由于 Ga 的替代量不同，两层薄膜的法拉第旋转的方向各异，因而可获得性能良好的器件。

Bi:YIG 薄膜也可以采用射频溅射的方法来制备。不过用该法制备的 Bi:YIG 薄膜晶体与用 LPE 法制备的薄膜晶体相比，存在着晶体的缺陷或位错较多，因而 Tc 较低。因此，在制备 Bi:YIG 薄膜时一般选用 LPE 法。但是，如上所述，重掺杂的 Bi:YIG 薄膜的重要应用，要求新的有效的制备技术，而在制备高掺杂 Bi:YIG 薄膜时，射频溅射法有着其特有的优势。

以 Ca 代替 Bi-YIG 为例，射频溅射的具体方法为：基材为 7059 玻璃，沉积温度 400℃，靶材为 $Bi_2YFe_{5-x}Ca_xO_{12}$



(x = 0.0, 0.3, 0.5, 1.0)，是由 Bi_2O_3，Y_2O_3、Fe_2O_3 和 CaO 烧结而成，溅射频率 13.56 MHz，功率密度 2.5 W/cm^2，沉积速度为 3.3 nm/min。溅射沉积出的薄膜多为无定形，需要进行退火实现多晶化，退火可在空气环境中 650℃温度下进行 4 h。从图 11.3-42 和图 11.3-43 中可以看到，膜体成分对膜体的磁光性能有很大影响。

2）Ce:YIG 薄膜的制备　Ce:YIG 薄膜的巨磁光法拉第效应首先由 Manbu Gomi 报道，他们用射频溅射法将 $Y_{3-x}Ce_xFe_5O_{12}$薄膜溅射到 $Gd_3Ga_5O_{12}$（GGG）单晶的（111）晶面上以及 $Nd_3Ga_5O_{12}$（NGG）单晶上，衬底温度为 500℃。在近红外光波段，Ce^{3+} 对 YIG 的磁光增强效应远大于 Bi^{3+}，在波长 = 1.152 μm 时，法拉第旋转系数高达 5 700°/cm，是 Bi 替代 YIG 薄膜的 6 倍左右。1993 年，Toshihiro Shintaku 用射频溅射外延法，在以（111）取向的 GGG 衬底上，制备了 $CeY_2Fe_5O_{12}$薄膜。在光波波长 = 1.55 μm 时，测得法拉第旋转系数高达 4 800°/cm。而在同样的波长条件下，Bi:YIG 的法拉第旋转系数则在 500 ~ 800°/cm 的范围内。Ce 替代 YIG 薄膜的不足之处在于：光吸收系数相对较大，为 20 dB/cm，是 Bi 替代 YIG 薄膜的光吸收系数的 2 ~ 3 倍，对应的薄膜磁光优值为 240°/dB，与 Bi:YIG 薄膜的磁光优值处在同一水平上。而降低 Ce:YIG 薄膜的光吸收系数可以极大地提高薄膜的磁光优值。1996 年，Toshihiro Shinta 和 Takehiko Uno 改变薄膜制备时的溅射条件，在溅射气体中加入少量的 O_2，在 800℃的氮气氛围中将薄膜进行后期的退火处理，退火时间为 0.5 ~ 1 h。经过这样的处理后，薄膜的法拉第旋转系数略有下降，但光吸收系数明显下降，此时对应的磁光优值高达 300°/dB。Ce:YIG 薄膜的一个特点是：在不同的测量波段，薄膜法拉第旋转的方向会发生改变。当测量光波波长为 1.152 μm 时，法拉第旋转系数的符号为负；测量光波波长为 633 nm 时，法拉第旋转系数的符号为正。

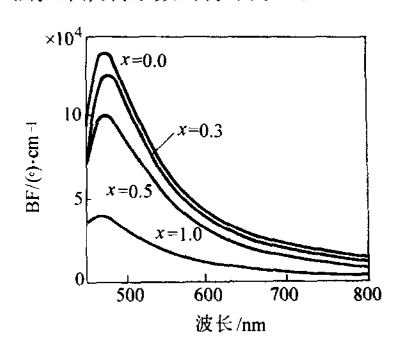


图 11.3-42　膜体成分对法拉第角的作用

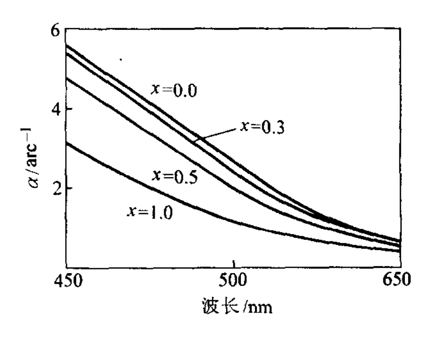


图 11.3-43　膜体成分对光吸收系数的作用

近两三年，作为一种新的制备方法，脉冲激光沉积法（Pulsed Laser Deposition，PLD）逐渐引起了人们的关注。这种技术使用 Nd:YAG 激光（λ = 1.06 μm），脉冲频率为 10 Hz，脉冲宽度为 10 ns。具体的方法是：将能量密度为 90 mJ/脉冲的 Nd:YAG 激光束照射在不停旋转的多晶 Ce:YIG 的靶材上，衬底为（111）取向的 GGG 单晶，其表面涂有一层导电的银泥，放置在离靶材约 4 cm 的加热装置上，衬底温度设置为 790℃，淀积时间为 30 min。目前用 PLD 制备 YIG 薄膜还存在着一些问题，如薄膜的表面存在着类似于小液滴状的微米量级的小颗粒，这些颗粒降低了薄膜的结晶性能，导致薄膜光吸收的增大。但此问题可以通过控制激光的输出功率及其他参数来解决。

（3）热致变色薄膜（thermochromic film）

变色材料有很多种，根据变色原理可分为四类，分别为热致变色、光致变色、电致变色和压致变色。在上述四类变色材料中，热致变色所需激励条件最少，因此比较适用于苛刻条件下的应用。一些过渡金属氧化物具有相变特性，当其温度超过一定的临界值后会经历从半导体态到金属态的相变过程，伴随着相变其会发生光学、电学和磁学特性的显著变化，习惯上称之为“热致变色”。热致变色薄膜可用于包括热激活电子开关和光开关器件，亚微米波段的调制器和偏振器，适时耦合光学数据处理器，透射/反射开关，高速随机存取扫描激光器及化学传感器，节能涂层等。VO_2 薄膜具有体积小、质量小、工艺兼容、造价低廉、可经受反复相变等优越性，自从 Morin 发现 VO_2 体材料的电阻开关特性以来，VO_2 是一种被广泛研究的热致变色材料，其中一个重要原因是由于它的相变温度离室温较近（T_c = 68℃），因而具有极其诱人的应用前景。20 世纪 90 年代以来，VO_2 用于非制冷红外焦平面微测辐射热计的研制取得了突破，使 VO_2 薄膜的研究掀起了一个热潮。VO_2 的单斜结构半导体态在温度升到 T_c = 68℃时会转变为金红石结构的金属态。由于自由电子吸收的增加，在这一相变过程中材料的红外光透过大大降低。由于相变是高速、可逆的，所以具备广泛的应用前景。VO_2 的相变温度对实际应用来说比较高，但可以通过掺杂 W 和 Mo 的方法来降低到室温附近。随着薄膜技术的发展，VO_2 薄膜可以用多种方法来制备，例如：真空蒸发；反应溅射；化学气相沉积和溶胶 - 凝胶技术等。但是由于 V 的价态结构很复杂，并且这些相的稳定条件又较接近，因此，要得到严格化学配比的 VO_2 比较困难，一般是各种相的混合材料。

蒸发法是最常见的薄膜淀积方法，近年来，激活反应蒸发被广泛应用在真空镀膜领域中。但制得的 VO_2 薄膜存在机械强度低、与衬底附着力小等缺点，而且有时衬底温度过高，不适于与硅 CMOS 电路进行单片集成。溅射法是另一种常用的薄膜淀积技术，通常采用的溅射多为反应溅射。溅射法是制备大面积、均匀分布薄膜的有效途径，而且可以方便地控制膜厚，膜层与基片的附着力好，但也存在局部受热引起靶表面开裂、变形和二次电子等对膜质量的不利影响。金属有机化合物化学气相沉积 MOCVD 是一种利用金属有机化合物热分解反应进行气相外延生长的方法。具有操作简单、可大批量生产等优点，但制得的薄膜会存在碳污染、纯度较差、工艺监控不精确等缺点。脉冲激光沉积 PLD 是利用大功率激光的热效应沉积薄膜的方法。这种技术最大的优点是可制备具有良好可控性的高纯度薄膜，沉积膜表面平坦，膜中残余应力小，但难以得到大面积的多晶薄膜。也可以使用磁控溅射制备 VO_2 热致变色薄膜。溶胶 - 凝胶法是一种操作简单，成本低廉的薄膜制备方法。制备的薄膜具有高纯度，符合化学计量比和易掺杂等特点，但致密度差，厚度不易控制，且容易存在气泡或开裂等缺陷。

下面简要介绍金属 - 有机化学气相沉积（MOCVD）制备 VO_2 薄膜的工艺：基材是 7059 玻璃，沉积温度在 300 ~ 600℃之间，前驱物是 VO（acac）$_2$，蒸发温度为 175℃，使用



高纯 Ar 做载气，将前驱物带入反应腔，其流量为 75 sccm，同时 O_2 经另一单独气路引入反应腔，形成有氧环境，其流量为 40 sccm，反应腔工作压强为 2 000 Pa。不同沉积温度对膜体成分有很大影响，见图 11.3-44。

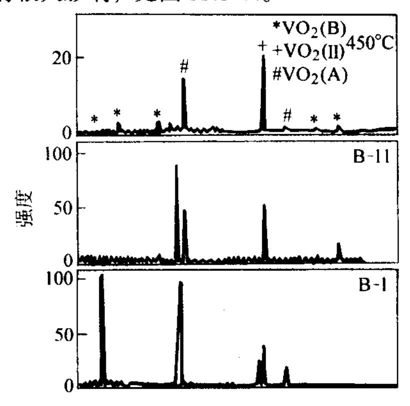


图 11.3-44 不同沉积温度下制备的膜体成分

(4) 压致变色薄膜（pressure－induced electric transition film）

在稀土氧化物和硫化物中，有些物质具有电子结构转变的特性，在一定压力下，能够产生使位于 4f 能级和导带间的能隙消失的、相同结构的半导体-金属的变换，在这一变换过程中，可以观察到反射光颜色的变化，其原因是位于不定位的 4f 电子进入了导带。硫化钐（SmS）在比较低的压强下，就能呈现出急剧的光学变换，因此成为一种非常重要的压致变色材料。SmS 晶体为立方结构，在常温常压下是黑色的半导体，其晶格参数为 0.597 nm，在 6.5×10^8 Pa 的应力下，SmS 晶体会经历从半导体相向金属相的相变，晶格参数从 0.597 nm 减少到 0.570～0.575 nm 左右，颜色将从黑色变为金黄色，体积收缩约 16%，而且这种相变是可逆的。常温常压下稳定存在的半导体相 SmS 薄膜透过为绿色，反射为蓝色或者是偏蓝的黑色，在应力作用下发生相转变后，薄膜的透过色变成蓝色，其反射色则变为金黄色。作为一种压致变色材料，可逆的相变使得硫化钐具有广泛的用途，可以用于全息记录和贮存、光学开关、制作微小应力计和光学数字贮存器。关于 SmS 薄膜的制备可采用反应性蒸镀、真空沉积和电子束蒸镀等方法，也可以采用溅射法在硅基板上制备了 SmS 薄膜。除 SmS，还有 EuTe、EuO、EuS 等材料具有压致变色的特性。

4.3 光波导薄膜（optical waveguide films）

光波导材料被广泛应用于非线性光学的各个领域，尤其是薄膜态光波导材料，这些材料包括：铌酸锂（$LiNbO_3$(LN)）、($LiTaO_3$)、铌酸钡钠（BNN）。$LiNbO_3$ 是美国贝尔实验室于 1949 年合成的人工铁电晶体，也是已知的具有最大自发极化强度（0.80 C/m^2）、最高居里温度（1 210℃）和最大应用量的铁电体氧化物材料。$LINbO_3$ 的顺电相和铁电相空间群分别为 R－3C 和 R3C。$LiNbO_3$ 晶体结构的晶胞有两种取法：六角晶胞（$a=0.514\,8$ nm，$c=1.386\,3$ nm）和菱面体晶胞（$a=0.549\,4$ nm，$a=55.87$）。其结构是在氧原子的六方密堆（hcp）构架的基础上，由 Li^+ 离子和 Nb^{5+} 离子各占据 1/3 的氧八面体空隙而成。由于铁电相中 Li^+ 离子和 Nb^{5+} 离子相对八面体中心的位移，造成了沿 C 轴方向的电偶极矩，即所谓的电荷自发分极现象。其自发极化方向与氧八面体的三重轴即 C 轴平行。由于这一特殊的晶体结构以及由此带来的自发极化现象，使得 $LiNbO_3$ 成为了具有优良压电、电光、声光、热释电、光折变及非线性光学效应的铁电体材料，并被广泛地用于制作各类光波导、光开关、光调制和声表面波器件，在声学、光通信、光集成和非线性光学等领域具有重要的技术地位和广阔的发展前景。20 世纪 80 年代末以来，光电子技术和薄膜制备工艺飞跃发展，使得利用 LN 膜制成新一代光学集成器件成为可能，如果将 $LiNbO_3$ 薄膜与当今的半导体技术融合，不仅能使上述器件或装置微型化，而且还能制得集成化光学装置，减少光学损失，目前已被广泛应用于光调制器、光开关、表面滤波器、光波导和二次谐波发生器等器件。BNN 的非线性光学性能要比 $LiNbO_3$ 和 $LiTaO_3$ 优良。现介绍研究最多应用最广的 $LiNbO_3$ 薄膜的制备。

目前制备 $LiNbO_3$ 薄膜的方法很多，可以采用：液相外延、溅射、溶胶－凝胶、分子束外延、脉冲激光淀积和金属有机化合物化学气相沉积（MOCVD）。下面主要介绍溅射法、脉冲激光淀积和金属有机化学气相沉积（MOCVD）法。

溅射法制备 $LiNbO_3$ 薄膜，其靶材有烧结陶瓷、陶瓷粉末和复合金属或多金属靶。陶瓷靶寿命较长，薄膜的均匀性和一致性较好，但化学成分比较难调整。粉末靶容易调整化学计量比，也能得到很好的薄膜质量。溅射靶也可以直接采用金属元素，利用可转换的单一金属靶，轮流按时间序列进行溅射，改变各靶的溅射时间来调整薄膜的组成。一般用 $LiNbO_3$ 陶瓷或锂、铌两种金属元素，靶材与衬底的距离根据溅射功率和反应腔压强调节，一般为几个厘米左右。衬底一般选用 SiO_2、Si、$LiTaO_3$、$\alpha-Al_2O_3$ 等。视情况控制适合的溅射气体总压（约 10 Pa）、氧气分压（约 0.1 Pa）。衬底温度常在 150℃～650℃范围内调整。靶功率密度一般为 1.5～2 W/cm^2，沉积速度为 2～5 nm/min。溅射法的缺点是：①溅射靶因使用时间的增加而钝化和老化，从而使薄膜的化学计量比改变；②薄膜生长速度较慢；③难以在大面积的衬底上生长高质量的薄膜；④薄膜的显微结构及组分均匀性有待改进。

脉冲激光淀积（PLD）法制备 $LiNbO_3$ 薄膜使用与薄膜成分相同的靶材，衬底为 Si 和 SiO_2，衬底温度一般在 150～650℃之间，靶面与衬底的距离可控制在 3～5 cm 范围内，激光束波长为 248 nm，单脉冲能量为 0～600 mJ，脉宽为 30 ns，脉冲频率为 5 Hz，靶面的平均脉冲能量密度为 1.5 J/cm^2，靶与脉冲激光束间的夹角一般为 45°，靶旋转速度为 0.1 rad/s。为防止沉积过程中缺氧，应向沉积腔内充入流动的氧气等气体，气体压力控制在 10～30 Pa 之间，沉积速度 0.3～1.0 nm/min 及沉积时间 ≈1 h。PLD 法的优点是：①易于获得与靶材成分完全一致的膜体；②沉积效率高，可制备很厚的膜材；③可降低衬底温度；④能保持较好的薄膜的化学计量组成；⑤膜的取向性好，可生长外延膜。缺点是：①难以制备大面积均匀薄膜；②碎片会损伤薄膜表面。沉积过程具有独特的优点，如：衬底温度可以较低，成膜速率高，无蒸发热源影响成膜的问题以及可以在反应气氛中淀积膜等。

MOCVD 法制备 $LiNbO_3$ 薄膜的源物质主要是 Li（THD）、Nb（THD）$_4$。薄膜衬底有 $LiTaO_3$、α-Al_2O_3 等，薄膜的沉积温度 500～700℃，反应室总压控制在（1～2）×133.322 Pa，反应气体流量分别为：氧 1 000～3 000 sccm，氩 300～900 sccm（Ar），填料速率，0.5～30 mm/min，薄膜生长速率为：15 nm/min。MOCVD 法的优点是：①薄膜组分控制精确；②薄膜生长速率快（可达 10～50 nm/min）；③可在非平面基片上生长，直接制备图案器件；④易于扩大规模和商业化。缺点是：①不容易找到合适的源物质；②源物质挥发温度较高，毒性较大。

$LiNbO_3$ 薄膜最终将集成在半导体硅芯片上，这就要求 $LiNbO_3$ 薄膜的制备与薄膜的后续加工技术都要与硅技术兼容。脉冲激光和溶胶-凝胶方法，会在使膜体中出现很大的



应变，使薄膜性能严重恶化，也会使薄膜与衬底间出现阻挡层，因此要求在随后的热处理既能保持薄膜材料的高性能，又能缩短热处理的时间。通过对薄膜的快速热处理，有可能获得组分均匀、择优取向性好的 $LiNbO_3$ 薄膜，满足与硅技术集成和器件实际应用的需要。目前所用的快速热处理方法包括：激光束、电子束、离子束和辐照等热处理技术。其中辐照处理方法最具潜力，这种辐照方法能在极短时间内快速热处理（rapid thermal processing，RTP）或快速热退火（Rapid Thermal Annealling，RTA）。表 11.3-24 和表 11.3-25 分别为上述沉积方法工艺的比较和不同工艺薄膜性能的比较。

表 11.3-24　$LiNbO_3$ 薄膜制备方法的比较

内　容	溅射法	激光法	金属有机 CVD 法
显微结构	较好	好	很好
化学组成控制	较好	好	很好
均匀性	较好	好	很好
重复性	中	较好	好
掺杂	难	难	易
厚度控制	易	易	难
附着力	很好	好	好
先驱体	很易得	很易得	易得
降低退火温度的潜力	大	大	大
对衬底材料的敏感性	中	中	中
快速沉积能力	中	好	好
沉积优质膜能力	中	中	大
直接沉积外延膜能力	好	好	好
工艺发展要求	低	低	高
扩大规模的难度	高	中	低
扩大规模的成本	高	中	高
设备消耗	高	高	中

续表 11.3-24

表 11.3-25　不同方法制备的 $LiNbO_3$ 薄膜性能的比较

方法	光折指数	光损/cm^{-1}	FWHM	取向	形貌	膜厚	衬底	热处理温度/℃
溅射法	2.302 2.100 — — 2.029 2.00	5.0（TF_4） 4.0（TM） 27.5（TF_4） 6.49（TF_4） 21.9（TF_4）		*c* 轴取向 *c* 轴定向生长 *c* 轴定向生长 *c* 轴定向生长	光滑均匀 光滑均匀 光滑均匀 光滑均匀	157 — — — —	蓝宝石 蓝宝石（110）	500 400 400 550
PLD					光滑均匀	200	蓝宝石	750
				高度取向				
				无定向		500	Bi（110）	
MOCVD 法	2.27 2.19	4（TF_4）	1.80	*c* 轴定向生长	光滑（表面粗糙度 1.5 nm）	60		650
	2.21 2.16	5（TF_4）	0.01	*c* 轴定向生长	光滑（表面粗糙度 0.8 nm）	500	钽酸锂（c 轴）	500
		2（TF_4）	0.06	*c* 轴定向生长	光滑（表面粗糙度 1.5 nm）	120	蓝宝石（c 轴）	700
	2.52 2.27	2（TF_4）	0.041	*c* 轴定向生长	光滑均匀	102	蓝宝石（c 轴）	710

4.4　光开关薄膜（optical switch）

光控薄膜是指能够对光的光路以及光的强度或相位起到调整和控制的薄膜，前一种薄膜就是光开关薄膜，它是集成光路的重要器件。光开关薄膜对光的调控是由其自身的电光效应、声光效应、磁光效应特性来实现的。稀土氢化物薄膜是光开关薄膜中的开关镜薄膜（switchable mirror film），它是通过由透明状态变化到反射状态来实现光调控功能的。稀土氢化物薄膜在 1996 年才被发现，这种材料可以通过从二氢化合物到三氢化合物的转变实现从金属态到绝缘态的可逆转变，其中金属态是不透明的，绝缘态是透明的。这类薄膜有：GdMg、Gd、La 等。有趣的是在普通的 NiMg 合金薄膜上也发现了这种光开关效应。除了像稀土氢化物通过透明 - 反射机制实现开关功能外，还可以通过透明 - 吸收机制来实现开关功能，这类薄膜有：WO_3、掺纳米金属颗粒（或簇）的 SiO_2。开关镜薄膜可以被用来做光控、显示和光通信。开关镜薄膜可以采用溅射、真空蒸镀的方法来制备。

除了开关镜薄膜外，光开关薄膜还有：利用电光效应的强电介质材料薄膜，如 $LiNbO_3$、$LiTaO_3$、$Bi_{12}SiO_2$（BSO）、GaAs、SOI、GeSi-Si；利用声光效应的 TeO_2 等。在高密度记录器件中，Sb 和 AgO_x 所起的光开关作用异常重要。对于 Sb 或 AgO_x 的光开关效应产生的机理目前并不十分清楚，几种现有的解释为：对于 Sb，当激光束聚焦在 Sb 薄膜上时，在 90℃附近引起了一个从非晶态到晶态的转变，在 Sb 薄膜层对于激光束高斯光束的非线性光学吸收，从而形成了超瑞利分辨极限的孔径，因此光学的近场记录和读出可以通过这些孔径进行。对于 AgO_x，则认为可能是在 180℃附近有一个分解过程，即 AgO_x 分解成 Ag 颗粒和 O_2，早期人们依据无孔近场扫描显微镜原理提出近场记录模型。另外还有一种解

释：即在 Ag 颗粒周围会产生一些表面等离子体，由于表面等离子体的增强效应而起到了光开关作用，实现了近场光记录。各种薄膜的制备方法参照前面的工艺。但是尚有许多关键问题，尤其是材料和机理的研究亟待解决。利用上述技术的关键是 PC（0.6 mm）SiO_2（170 nm）Sb（15 nm）SiO_2（20 nm）$Ge_2Sb_2Te_5$（15 nm）SiO_2（20 nm）系列薄膜样品和 PC（0.6 mm）ZnS：SiO_2（130 nm）AgO_x（15 nm）ZnS：SiO_2（40 nm）$Ge_2Sb_2Te_5$（20 nm）ZnS：SiO_2（20 nm）系列薄膜样品中的非线性层（magic layer）。

4.5 光调制薄膜（optical modulation film）

光调制（光偏转）薄膜是光控薄膜中对光的强度或相位起到调整和控制的薄膜，和光开关薄膜相似，光调制（光偏转）薄膜也是利用其自身的电光效应、声光效应、磁光效应特性来实现对光的调控。所以前面所介绍的具有电光效应、声光效应、磁光效应特性的薄膜材料都可以用来实现光调制（光偏转）功能。比如，铁电薄膜 $LiNbO_3$ 具有很强的线性电光效应，由它作成的电光调制器性能最好；又如 YIG 磁光薄膜制作的调制器使光线在外磁场作用下产生左右偏振不同的相速度。

比较成熟的光调制（光偏转）薄膜有：①电光效应调制型薄膜，$LiNbO_3$，$LiTaO_3$，ZnO，GaAs，$Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_2O_3$；②声光效应调制型薄膜，TeO_3，$PbMoO_4$，SiO_2；③磁光效应调制型薄膜，YIG（$Y_3Fe_5O_{12}$），$Cd_3Fe_5O_{12}$，$Y_3Ga_{0.75}Se_{0.5}Fe_{3.75}O_{12}$。各种薄膜的制备方法可参看相应的章节的介绍。需要说明的是光调制（光偏转）薄膜是集成光学器件，器件本身的制备能否与硅基相结合非常重要，所以在选择工艺上要给予仔细考虑。

5 金刚石膜

5.1 化学气相沉积金刚石膜

（1）金刚石的性质

金刚石是碳的同素异型体之一，面心立方结构，晶格是由两个互相交替的面心立方格子，彼此沿立方格子的对角线平移 1/4 对角线长度而构成，其晶格常数为 0.356 7 nm（3.567Å），C 原子之间的键长在 298 K 时为 0.154 5 nm（1.545Å），是所有晶体材料中最短的，而且 C－C 键具有很高的强度和化学稳定性。金刚石晶格也可看成是由碳原子的正四面体结构单元所组成，如图 11.3-45，每一个碳原子与其邻近的碳原子以 sp_3 轨道杂化形式结合成很强的 σ 键，这个碳原子处于正四面体的中心，而与其共价的四个碳原子则分别处于正四面体的四个顶角上，碳原子之间的夹角为 106.28°。

金刚石的的性质见表 11.3-26，CVD 金刚石膜的数据也在表中列出，以资比较。

从表 11.3-26 可以看出，金刚石具有极其优异的力学（机械）、声学、电学（电子学）、热学和光学性能的组合，

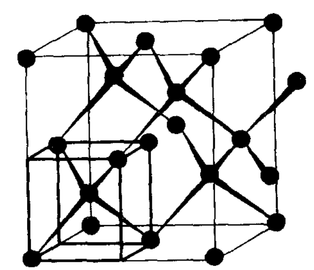


图 11.3-45 金刚石晶体晶体结构示意图

表 11.3-26 金刚石的性质

参 数	CVD 金刚石膜	天然金刚石
点阵常数/nm	0.356 7	0.356 7
密度/$g \cdot cm^{-3}$	3.51	3.515
比热容 c_p(300 K)/$J \cdot mol^{-1}$	6.195	6.195
弹性模量/GPa	910 ~ 1 250	1 220①
硬度/GPa	50 ~ 100	57 ~ 100①
纵波声速/$m \cdot s^{-1}$		18 200①
摩擦系数	0.05 ~ 0.15	0.05 ~ 0.15
线胀系数/$10^{-6} \cdot K^{-1}$	2.0	1.1③
热导率/W·$(cm \cdot K)^{-1}$	21	22①
禁带宽度/eV	5.45	5.45
电阻率/$\Omega \cdot cm$	10^{12} ~ 10^{16}	10^{16}
饱和电子速度/$km \cdot s^{-1}$	270	270①
载流子迁移率/（cm^2/Vs）		
电子	1 350 ~ 1 500	2 200②
空隙	480	1 600①
击穿场强/$MV \cdot m^{-1}$		1 000
介电常数	5.6	5.5
光学吸收边/μm		0.22
折射率（10.6 μm）/%	2.34 ~ 2.42	2.42
光学透过范围	从紫外直至远红外（雷达波）	从紫外直至远红外（雷达波）
微波介电损耗（$\tan \delta$）	< 0.000 1	

① 在所有已知物质中占第一。
② 在所有物质中占第二。
③ 与茵瓦（Invar）合金相当。

这是任何其他材料都不具备的。此外金刚石还具有极佳的环境稳定性，在任何酸碱介质中（包括王水）都不发生反应。但略溶于熔融的热碱液。在空气 800℃以上缓慢氧化，真空中在 1 400℃以上石墨化。

因此金刚石是一种在许多高技术领域中有极佳应用前景的多功能材料。但是自然界中存在的大尺寸金刚石单晶极其稀少，且用传统高温高压法合成的金刚石多是尺寸很小的金刚石粉末（颗粒），不能满足除力学应用以外的需要。因此，化学气相沉积金刚石膜技术由于可以提供实现在上述诸多高技术领域应用的现实可能性而一直受到世界各国政府的高度重视，并曾在世界范围内掀起过所谓的“金刚石热（diamond fever）”，从 20 世纪 90 年代开始进入工业化应用阶段。

（2）化学气相沉积金刚石膜机理

化学气相沉积金刚石所依据的化学反应基于碳氢化合物（如甲烷）的裂解，如：

$$CH_4(g) \rightarrow C(金刚石) + 2H_2(g) \qquad (11.3\text{-}1)$$

实际的沉积过程非常复杂，至今尚未完全明了。但金刚石膜沉积至少需要两个必要的条件：①含碳气源的活化；②在沉积气氛存在足够数量的原子氢。现就这些影响因素简述如下：

1）金刚石膜沉积的前驱体 除甲烷外，还可采用大量其他含碳物质作为沉积金刚石膜的前驱体，如脂肪族和芳香族碳氢化合物，乙醇，酮，以及固态聚合物（如聚乙烯、聚



丙烯、聚苯乙烯)，以及卤素等。

这些化合物通常可裂解为两种主要的稳定基团，即甲基(CH_3)和乙炔(C_2H_2)。一般认为甲基是CVD金刚石膜沉积中其主要作用的活性基团。尽管用C_2H_2作为碳源直接生长金刚石膜非常困难，但Yasuda等曾经获得成功，并宣称可显著改善金刚石膜沉积质量。

2）金刚石膜沉积机制　如图11.3-46所示，金刚石膜沉积可描述为：①含碳气体和H_2在活化条件(热或等离子体)下的分解，产生原子氢和活性含碳基团；②原子氢和活性含碳基团穿过边界层被输运到加热的衬底表面；③含碳基团在衬底表面吸附、扩散，通过复杂的表面物理化学过程形成金刚石晶核。金刚石晶核长大成为金刚石晶粒。④金刚石晶粒长大覆盖整个衬底，此后金刚石膜通过金刚石膜生长表面上的外延生长继续进行。通过各种诊断技术的大量研究，目前对在气相中的反应和气相中存在的各种活性化学基团的了解已经相当清楚。

金刚石膜在异质衬底上的形核过程及机理十分复杂，至今仍不十分明了。已经得到的规律性认识包括：①一般情况下都需要采用金刚石粉末对异质衬底进行研磨(手工研磨或在悬浮金刚石粉末的溶液中超声波振荡研磨)才能获得可以接受的金刚石形核密度；②在碳化物形成元素衬底上形核前一般都会首先形成碳化物过渡层，金刚石在碳化物过渡层上形核；③一般来讲，金刚石可在任何在金刚石膜沉积环境中稳定的固体物质上沉积，但由于绝大多数固体物质的线胀系数与金刚石差别太大，因此金刚石膜的结合力很差，且在很多情况下形核密度很低；④采用对衬底施加偏压(一般为负偏压)的办法可以显著提高金刚石膜形核密度。

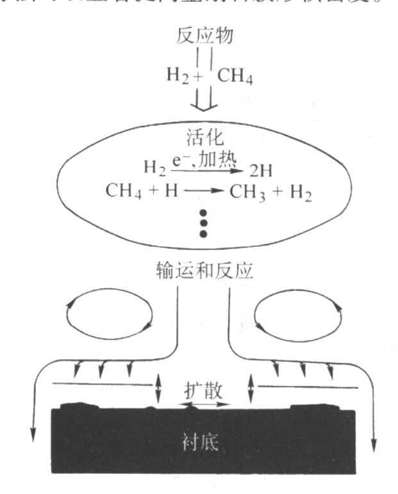


图11.3-46　金刚石膜沉积示意图

历史上曾对金刚石膜的生长机制进行过长期争论。当前普遍接受以下两种表面生长机制：①CH_3基团生长机制；②C_2H_2基团生长机制。这两种生长机制的共同点是假定金刚石膜生长表面的碳原子悬键为H原子所终结。H终结的金刚石薄膜表面的氢原子可以被原子氢所萃取，形成一个裸露的碳键(活化位置)。继而和沉积气氛中的CH_3(CH_3生长机制)，或C_2H_2(C_2H_2生长机制)连接，导致金刚石膜的生长。这两种机制都有实验证据支持。

3）原子氢的作用　氢是双原子分子气体，在高温(>2 000℃)或等离子体作用下可分解原子氢，分解是放热反应，其热焓为($\Delta H = 434.1$ kJ/mol)。大于2 000℃时氢的分解速率迅速升高，同时分解速率也随压力的升高而增加。原子氢的复合速率很快，在金刚石膜沉积条件下，原子氢的半衰期仅为0.3 s，在复合时放出大量的潜热。

原子氢在金刚石膜沉积的表面和等离子体化学过程中起到十分重要的作用，它稳定了金刚石晶面的sp^3悬键。如果没有原子氢的这种稳定作用，这些悬键无法维持，金刚石的{111}面可能崩塌成为石墨结构。原子氢的另外一个作用是选择性地去除(刻蚀)石墨。与分子氢不同，原子氢具有很强的化学活性，它刻蚀石墨的速率是刻蚀金刚石的速率的20倍。因此当石墨和金刚石同时沉积时，石墨将被原子氢选择性地去除，留下金刚石。原子氢的这两种作用对于金刚石沉积来说是至关重要的。

4）氧和氧化物的作用　氧或氧的化合物(如H_2O、CO、CO_2、甲醇、丙酮等)已经成为金刚石沉积的一个重要因素。在H_2-CH_4气氛中添加少量的氧有助于减少石墨的含量(通过降低乙炔的浓度)和增加沉积速率。往氢气中加少量水可增加原子氢浓度，从而可解释金刚石膜沉积速率的增加。

5）卤素沉积　金刚石膜也可在含有卤素的气氛中沉积，如：

$$CH_4 + 2F_2 \longrightarrow C(\text{金刚石}) + 4HF(\Delta G^{\ominus}\text{在}1\,000\text{ K时为} -1\,126.5\text{ kJ/mol}) \quad (11.3\text{-}2)$$

金刚石膜在卤素气氛中的沉积可以在比H_2-CH_4气氛更低的温度下(250～750℃)进行。目前对在卤素气氛中沉积金刚石膜的机理仍然争议。最佳的化学前驱体组份仍未完全确定，但当反应产物是固体碳和稳定的气态氟化物和氯化物(HF，HC1，SF_6)时，所涉及的化学反应在化学热力学上肯定是有利的。金刚石膜沉积可在简单的管式炉中进行。含碳气体的量控制在气体总量的5%以下，以抑制非金刚石碳的形成。添加氧或氧的化合物(H_2O，CO_2)可促进金刚石沉积。

(3) 金刚石膜化学气相沉积方法

1）热丝CVD(Hot Filament CVD)　热丝CVD(HFCVD)是一种常用的制备金刚石膜的方法。典型装置如图11.3-47所示。灯丝一般采用钨丝或钽丝，灯丝加热温度约1 800～2 400℃。衬底置于灯丝下方约1 cm处，衬底温度一般保持在700～1 100℃。通常采用H_2和CH_4的混合气为原料气，CH_4的体积含量约为0.5%～2%，沉积室压力1～6 kPa。金刚石膜生长速率最高在1～2 μm/h左右。热丝CVD方法装置简单，工艺易控制，沉积面积可以做得很大，但沉积速率较低，且金刚石膜易受灯丝材料污染。对于热丝CVD金刚石膜沉积工艺来讲，灯丝温度和灯丝至衬底的距离是两个至关

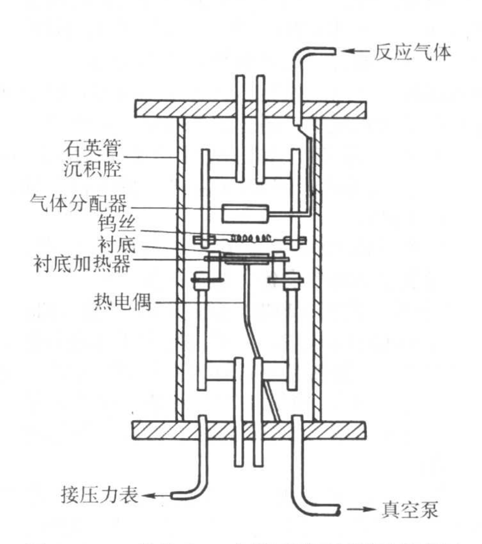


图11.3-47　热丝CVD金刚石膜沉积装置示意图



重要的技术参数。灯丝温度太低（约低于 1 800℃）时，因不能产生足够的原子氢和含碳活化基团导致金刚石膜不能沉积。因此较高的灯丝温度是有利的，但可能会缩短灯丝的使用寿命。灯丝至衬底间距同样影响达到衬底表面的原子氢和含碳活化基团浓度，从而影响金刚石膜的沉积。含碳气体除甲烷外，还广泛采用甲醇（CH_4OH）或酒精（C_2H_5OH），由于氧的有益作用，使生长速率和膜的质量都能得到一定的改善。

在热丝 CVD 装置中如果在灯丝至衬底之间施加直流偏压，会显著地增加金刚石膜的沉积速率并改善金刚石膜的质量。这种改进的热丝 CVD 也称为 EACVD（Electron Assisted CVD）。因为在偏压作用下在热丝和衬底之间会产生辉光等离子体，所以也称之为等离子体辅助热丝 CVD。金刚石膜（工具级）沉积速率可达 10 ~ 20 μm/h。

2）微波等离子体 CVD，Microwave Plasma CVD（MWCVD）一种常用的金刚石膜制备方法。微波等离子体 CVD 装置如图 11.3-48 所示。磁控管产生的微波（2 450 MHz）经过波导管和调谐系统（图中未示出）导入谐振腔，使进入腔中的反应气体（一般为 H_2 与 CH_4 的混合气体）电离，形成等离子体。衬底浸浴在等离子体中，并靠等离子体加热至要求的温度。微波等离子体 CVD 金刚石膜沉积的典型工艺为：沉积室压力 1 ~ 6 kPa，气体成分 $H_2 - CH_4$（0.5% ~ 4%），衬底温度 700 ~ 1 000℃，金刚石膜沉积速率一般小于 1 ~ 2 μm/h。

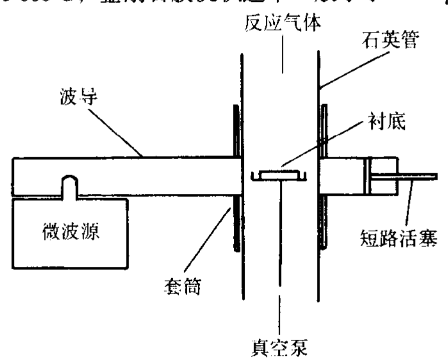


图 11.3-48 微波等离子体 CVD 装置示意图

图 11.3-48 所示的石英管式微波等离子体装置沉积面积受波导管尺寸的限制，且等离子体与石英管壁直接接触，可能由于管壁在等离子体作用下的刻蚀而造成对金刚石膜的污染。目前国外已普遍采用带发射天线和模式转换器的不锈钢谐振腔微波等离子体 CVD 装置，等离子体球不与器壁接触，且沉积面积可以很大（最大沉积面积约为 300 mm），在采用高功率微波源和较高工作气压（大于 10 kPa）的条件下，可以获得很高的沉积速率（超过 20 μm/h），和质量非常高的金刚石膜。目前国外市场上已出现功率高达 75 kW（频率 915 MHz）的微波等离子体 CVD 金刚石膜沉积系统，质量沉积速率可达 1 g/h。

微波等离子体 CVD 装置适合于高质量金刚石膜沉积，但设备（特别是高功率设备）非常昂贵。

3）电子回旋共振（ECR）微波 CVD 装置（Electron Cyclotron Microwave CVD System） 微波等离子体在外加磁场的作用下，如果电子的回转频率正好与微波频率相等，则会产生一种所谓的电子回旋共振（ECR）现象，使等离子体的密度大大增加。对于频率为 2 450 MHz 的微波，外加磁场的强度应为 875 高斯。

ECR 微波 CVD 装置由于可在很低的气体温度下得到很高的等离子体密度，因此适合于金刚石膜的低温沉积。除 CVD 金刚石膜沉积外，ECR 装置还适合于诸如立方氮化硼（c-BN）和碳氮膜（CN_x）等先进功能薄膜的制备。

金刚石膜沉积的通常压力范围比 ECR 条件要求的压力要高很多，因此在通常金刚石膜沉积压力范围施加磁场不可能产生电子回旋共振（气体分子平均自由程远远小于电子回旋运动莫尔半径）。但是研究发现，即使在通常微波等离子体 CVD 金刚石膜沉积条件下施加外磁场，也能改善金刚石膜的生长。有人把在通常压力范围施加外磁场的微波等离子体 CVD 称为磁场增强的微波等离子体 CVD（Magneto Microwave Plasma CVD）。

4）直流等离子体喷射 CVD（DC Arc Plasma Jet CVD）一种 CVD 金刚石膜高速沉积方法。如图 11.3-49 所示在杆状阴极和环状阳极之间施加直流电压引发电弧加热流经放电通道的气体，形成高温等离子体射流，从阳极喷口高速喷出。衬底置于阳极喷口下方，采用强制水冷方式控制衬底温度。一般采用 $Ar-H_2-CH_4$ 混合气体作为原料气，Ar 的作用是维持电弧放电，H_2 和 CH_4 是产生金刚石膜沉积的原料气。在某些高功率 JET 系统中，直接采用 H_2-CH_4 混合气，靠 H_2 维持电弧放电，形成所谓纯氢等离子体。DC Arc Plasma Jet CVD 金刚石膜沉积典型条件为：沉积腔体压力 2 ~ 60 kPa，衬底温度 700 ~ 1 100℃，甲烷浓度（CH_4/H_2）0.5% ~ 8%，最高沉积速率 930 μm/h（沉积面积小于 1 cm^2）。

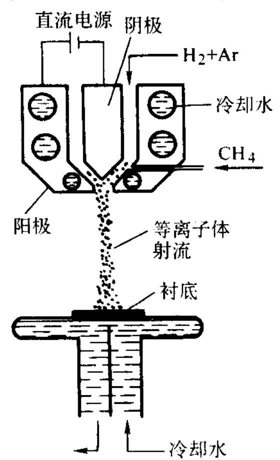


图 11.3-49 DC Arc Plasma Jet CVD 装置示意图

直流电弧等离子体喷射 CVD 的优点是沉积速度很高，且可能获得很高质量的金刚石膜。但大面积均匀沉积不易实现。近年来出现的高功率 DC Arc Plasma Jet CVD 系统已可实现金刚石膜的大面积均匀高速沉积。这样的高功率系统功率一般都在 100 kW 以上，目前的最高水平是：沉积面积 ϕ200 mm，沉积速率（工具级金刚石膜）约为 40 μm/h，可用于 CVD 金刚石膜的工业化生产，也可制备质量极高的光学级金刚石膜。高功率 DC Arc Plasma Jet CVD 系统在技术上非常复杂，目前国内已经初步研制成功 100 kW 级的 DC Arc Plasma Jet CVD 系统，可在 ϕ100 mm 的衬底面积上获得 40 ~ 50 μm/h 的沉积速率（工具级金刚石膜），该系统采用了半封闭式气体循环，可使 90% 的原料气体得到循环利用，进一步完善后可用于金刚石厚膜的工业化生产。

5）燃烧火焰法（Flame Deposition） 一种 CVD 金刚石膜沉积方法（见图 11.3-50），一般采用氧-乙炔火焰，在获得还原焰的条件下，在火焰内焰覆盖区域放置的衬底上可能产生金刚石膜的沉积。为控制衬底的温度，应采用强制水冷。除乙炔外，也广泛采用丙烷作为燃料气。燃烧火焰法沉积金刚石膜典型条件为：气体组成 $O_2/C_2H_2 = 0.85$，衬底温度 700 ~ 1 000℃。火焰法的优点是：设备简单，成本低，能在大气开放的条件下合成质量甚佳金刚石晶粒，生长速度快（30 ~ 50 μm/h），有利于大面积与在形状复杂的表面上沉积

金刚石薄膜。它的缺点是：沉积金刚石薄膜具有不均匀的微观结构和成分；不易控制微观结构；由于火焰产生严重的热梯度，使基片弯曲变形，且气体消耗大，金刚石膜制备成本很高。

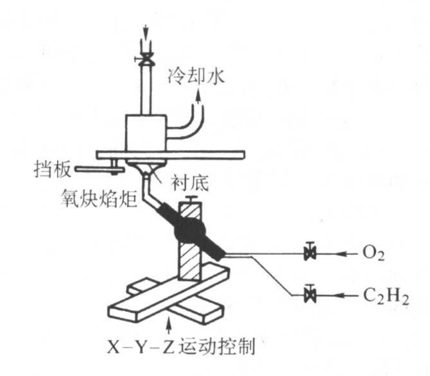


图 11.3-50 燃烧火焰法沉积金刚石膜示意图

6）其他方法 各种 CVD 金刚石膜沉积方法的比较见表 11.3-27。

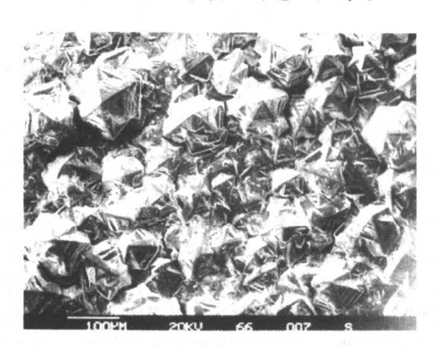
表 11.3-27 各种金刚石膜 CVD 工艺的比较

沉积方法	沉积速率 /μm·h⁻¹	面积 /mm²	质量 (Raman)	优点	缺点
火焰沉积	30 ~ 100	< 10	+ + +	简单	面积，稳定性
热丝 CVD (HFCVD)	0.3 ~ 2	可以很大	+ + +	简单 大面积	易受灯丝污染，稳定性差
EACVD	> 10	100	+ + +	速率比 HFCVD 高	易受灯丝污染，稳定性差
直流辉光放电(低压)	< 1	50	+	简单 大面积	质量不高 速率低
热阴极放电(辉光放电)	> 10	50 ~ 70	+ + +	速率较高 质量较好	面积
DC Plasma Jet	930 40 ~ 50	< 20 ≥150	+ + +	速率最高 质量很好	高功率 Jet 设备昂贵，技术复杂，工艺参数控制较难
低压射频放电	< 0.1		- / +	放大容易	质量，速率和污染
常压射频放电	180	30	+ + +	速率高	面积，稳定性，均匀性
微波等离子体 CVD	1 (低压) 30 (高压)	350 50	+ + +	质量和稳定性俱佳，速率和面积尚可，低温沉积	速率和面积设备昂贵
ECR (微波)	0.1	> 100	- / +	面积 低温沉积	质量，速率，污染

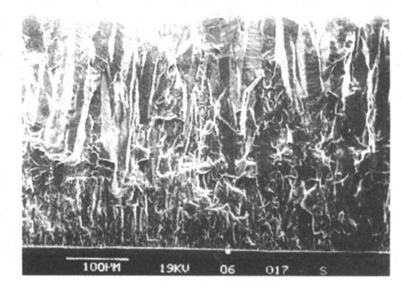
（4）化学气相沉积（CVD）金刚石膜

1）化学气相沉积金刚石膜及其表征方法 化学气相沉积金刚石膜在一般情况下是一种由金刚石晶粒组成的致密多晶薄膜。除在金刚石单晶表面的同质外延外，目前还不能制备大面积异质外延单晶金刚石薄膜。通常采用扫描电镜、Raman 散射谱和 X-射线衍射相结合的方法对金刚石膜进行分析表征。

CVD 金刚石膜可以在薄膜状态下（附着在衬底上），也可以作为自支撑膜（无衬底厚膜）使用。典型金刚石厚膜膜表面及断面形貌见图 11.3-51。取向特征由 X 射线衍射确定，通常可观察到（111）和（100）取向生长，在特殊情况下可观察到（110）取向生长。可通过控制沉积工艺参数及衬底的预处理或在形核过程中施加负偏压来控制金刚石膜的生长取向。金刚石膜的内在质量主要通过 Raman 散射谱分析确定。金刚石的喇曼特征峰大致位于 1 332/cm 的位置，而非金刚石峰通常出现在 1 350 ~ 1 550/cm 之间，表现为较宽的漫散峰，具体位置与金刚石膜中的非金刚石碳成分有关。金刚石特征峰与非金刚石碳峰的相对面积（或峰高）就表示了金刚石膜中非金刚石杂质的相对含量。由于非金刚石碳对喇曼散射的灵敏度比金刚石高 50 倍，所以在依据 Raman 谱评判金刚石膜的内在质量时应当考虑到这一因素。



(a) 表面形貌



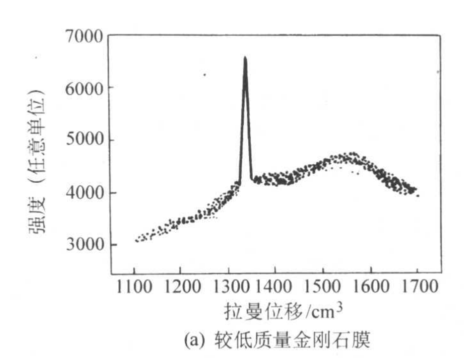
(b) 断面形貌

图 11.3-51 无衬底自支撑金刚石厚膜（约 600 μm）

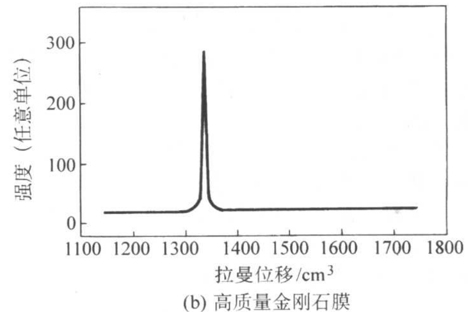
金刚石特征峰的确切位置与金刚石膜中存在的内应力有关。在应力的作用下，金刚石特征峰将偏离 1 332/cm 的位置，存在压应力时，峰位向波数更高的位置移动，而在张应力的情况下则向较低波数方向偏移。可以用金刚石喇曼特征峰偏离标准峰位的程度估计金刚石膜中存在的应力大小及应力的性质。

金刚石特征峰的半高宽与金刚石晶体的完整性有关。金刚石晶粒的缺陷，包括晶界、微孪晶和位错等等都将使金刚石特征峰半高宽增加。

因此，高质量的金刚石膜不存在非金刚石碳峰，同时金刚石特征峰半高宽很小（见图 11.3-52）。目前最高质量的金刚石膜（光学级金刚石膜），金刚石特征峰半高宽与天然 Ⅱa 型宝石级金刚石单晶完全相同。



(a) 较低质量金刚石膜



(b) 高质量金刚石膜

图 11.3-52　CVD 金刚石膜典型拉曼谱

2）金刚石膜低温沉积（low temperature deposition of diamond films）　化学气相沉积金刚石膜衬底温度一般在 700～1 000℃，对于许多在技术上有重要意义的衬底材料，如光学材料衬底和半导体材料衬底是不能允许的。需要在更低的温度下沉积金刚石膜。此外，金刚石与大多数衬底材料的热膨胀系数差异都很大，为减小热应力，有时也需要降低金刚石膜的沉积温度。低温沉积的金刚石膜，一般情况下晶粒细小，表面非常平整，不需要抛光就能用作光学涂层或工、模具涂层使用。

氧对降低金刚石膜的沉积温度起到了决定性的作用，通过在沉积气氛中加入适量的氧有助于充分去除在较低沉积温度下产生的大量非金刚石膜碳成分。此外提高等离子体密度也是降低金刚石膜沉积温度的一个有效途径。因此微波等离子体 CVD，特别是 ECR CVD 方法常用于金刚石膜的低温沉积。

尽管曾不断有在室温沉积金刚石膜的报导，但实际上所得到的大都为类金刚石膜（DLC），真正能算作多晶金刚石膜的最低沉积温度大约在 70℃左右。随着沉积温度的降低，金刚石膜的沉积速率和质量降低。在 400℃以上，沉积的金刚石膜质量尚可以和在通常温度沉积的金刚石膜相比拟，在此温度以下，膜的质量显著变差，衬底速率也极低。

3）纳米金刚石膜　纳米金刚石膜是 CVD 金刚石膜近期重要研究进展之一。纳米金刚石膜是指平均晶粒尺寸在 200 nm以下的金刚石薄膜。纳米金刚石膜与普通微米金刚石膜相比表面十分平整，R_a 可达 20 nm 以下。摩擦因数极低，约为 0.05。此外纳米金刚石膜具有极其大量的晶界，而晶界部分的碳原子与晶内不同，是 sp^2 结构的，因此纳米金刚石膜具有很好的导电性，其电阻率与硼重掺杂金刚石膜的电阻率相当。纳米金刚石膜在工具、摩擦磨损、光学涂层、冷阴极场发射、微机电系统（MEMs）、探测器和传感器、以及电化学应用等领域有非常好的应用前景，已成为 CVD 金刚石膜研究领域的一个新的研究热点。

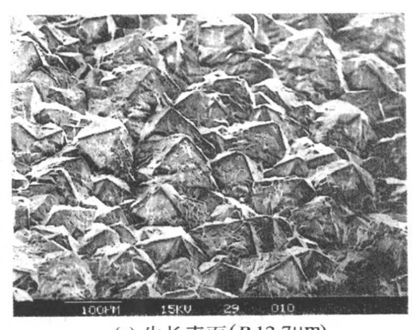
Gruen 等最早采用微波等离子体 CVD，在 Ar 中引入少量 C60 的方法制备出纳米金刚石膜。后来在 $Ar-H_2-CH_4$ 和基本无氢的 $Ar-CH_4$ 系统中同样获得了纳米金刚石膜。其他研究者在通常的 H_2-CH_4 中也同样制备出了纳米金刚石膜。关键是必须保证极高（$>10^9/cm^2$）的金刚石形核速率。采用微波、热丝、和 DC arc plasma Jet 等方法都可进行纳米金刚石膜沉积。文献中也有关于采用激光淀积和离子束沉积等 PVD 方法制备纳米金刚石膜的报道。

4）金刚石膜的抛光（polishing of diamond films）　CVD 金刚石厚膜表面十分粗糙，对于许多应用来说，都必须进行抛光。由于金刚石硬度极高，化学稳定性极佳（甚至在王水中都不发生反应），因此抛光极其困难。目前还只能采用金刚石抛光金刚石的传统的机械抛光方法，效率极低。由此而引起的高加工成本也是金刚石膜工业化市场应用的限制因素之一。

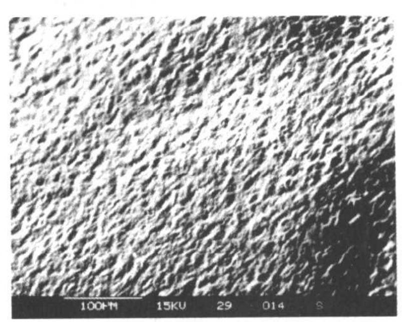
近年来曾经研究过许多抛光金刚石膜的方法，其中激光表面平整化和基于反应扩散原理的热化学抛光最有可能实用化。

热化学抛光的原理是利用高温条件下 C 在过渡族金属或稀土金属中的高溶解度和高扩散系数，使其在高温下和这些金属接触的金刚石表面的碳迅速溶解并扩散至金属材料内部，从而达到使金刚石膜表面抛光（平整化）的目的。图 11.3-53 所示为稀土金属抛光金刚石膜的效果。为达到同一效果，用机械抛光方法可能要花费数天的时间。

利用激光束抛光（平整化）金刚石膜表面也是一个行之有效的方法（见图 11.3-54）。一般采用波长为 1.06 μm 的 YAG 激光。也可采用波长更短的准分子激光。



(a) 生长表面(R_a12.7μm)



(b) 950℃抛光2.5小时(R_a1.7μm)

图 11.3-53　利用稀土金属 La 对金刚石厚膜进行抛光

无论采用热化学抛光还是激光抛光，都是一种粗抛光，最终都仍然需要依靠机械抛光方法来达到要求的抛光精度。

激光除用来抛光（平整化）外，还是金刚石膜加工（切割、打孔、花样化等）的几乎惟一手段。

5）金刚石膜金属化（metallization of diamond films）　金刚石膜的金属化处理是指在金刚石膜表面形成一层金属层的



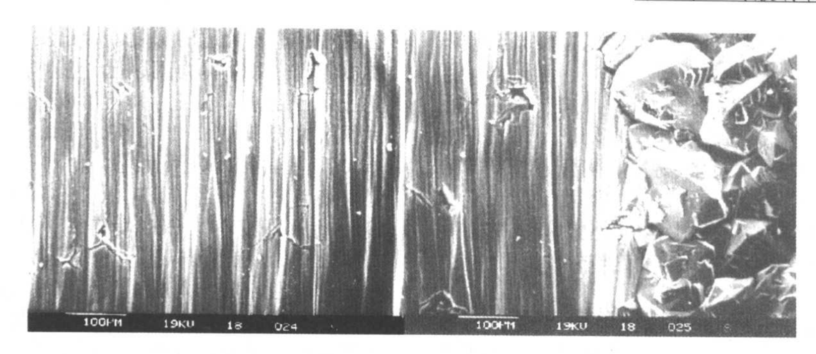


图 11.3-54 激光束对 CVD 金刚石膜的抛光作用（YAG 脉冲激光）（掠射角为 3°）

处理过程，对于许多应用来说都是一个十分重要的环节。对于绝大多数热沉应用来说，都需要对金刚石膜进行金属化花样处理，目的在于提供接触带，绝缘区和涂覆不同焊料的焊接区。这样金属化层与金刚石膜的附着性，以及焊料的流动性和均匀覆盖性就成为一个至关重要的问题。金属化对于金刚石膜的电子学应用来讲同样也是一个十分重要的技术环节，除提供金属引线外，还需提供满足器件要求的欧姆接触或整流接触特性。即使对于工具应用，对金刚石膜进行适当的金属化处理亦可大大改善在钎焊时和焊料的浸润性，并通过在金属层与金刚石膜界面形成化学结合显著改善焊接强度。

早期的金属化路线采用 Au 或 Au-Sn 合金作金属层，但两者在金刚石表面的附着力都不高，为了提高与金刚石膜表面的附着力，需要施加可同时与金刚石和金属化层反应（或在金属化层中有较大溶解度）的活性元素中间层，如 Ti 和 Cr，以形成界面的化学结合。但是在高温下，中间层中的 Ti 或 Cr 会继续和金属化层反应（或溶解），造成成分的变化，引起金属化层电学和热学性能的改变。因此，需要增加扩散阻挡层以防止互扩散的发生，提高金属化层的热稳定性。例如，金刚石/Ti/Ti-Si-N/Ti/Au 金属化层在 400℃真空退火 400 h 后观察不到互扩散现象，直至 900℃时仍然稳定。而没有 Ti-Si-N 阻挡层的金属化层在小于 450℃时就会发生互扩散而失去稳定性。除 Ti-Si-N 阻挡层外，也有人用 Pt，和 W 作为扩散阻挡层。金属层除上面提到的 Au 和 Au-Sn 合金外，也有认采用 Al 或 Cu。

在天然金刚石表面形成欧姆接触或整流接触并不困难，而在 CVD 金刚石膜就不那么容易了。CVD 金刚石欧姆接触可以用原位掺杂或离子注入方式首先形成重掺杂层，随后可用过渡族金属/Au 双金属层和适当的退火处理获得。对于整流接触来讲，有时还需要对金刚石膜表面进行附加的热处理或表面钝化处理。例如，在用 B 重掺杂（离子注入至 B 浓度为 $10^{20}/cm^3$）的 CVD 金刚石表面，施加 Au-Ti 金属化层，并经适当退火处理可获得欧姆接触，接触电阻仅为：$2\times10^{-5}\ \Omega/cm^2$。对 CVD 金刚石表面进行激光烧蚀，也能形成欧姆接触。早期的整流接触是用蒸镀各种金属薄膜，如 Al 或 Au 获得的，但效果并不理想。Shiomi 等发现，如果把整流接触作在预先沉积的掺杂金刚石膜表面再沉积的一层非掺杂的金刚石膜的上面，那么就可以大大减小反向漏电流和改善击穿性能。在金刚石膜表面沉积一层 SiO_2 薄膜也可达到同样的效果。

CVD 金刚石膜的金属化仍然是一个研究课题，还暂时不存在商业化的工艺或材料。

5.2 化学气相沉积金刚石膜的工业化应用

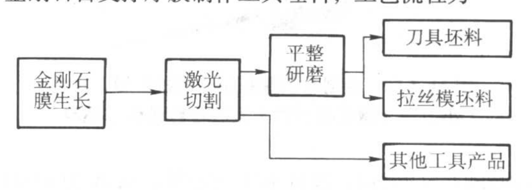
（1）化学气相沉积金刚石膜的工具应用

金刚石硬度最高、摩擦因数极低（0.05～0.1，与 Teflon 相当）、热导率最高，化学稳定性很好，因此是理想的工具材料。CVD 金刚石膜工具应用是 CVD 金刚石膜研究的主要应用目标之一，目前已经形成了一定的市场规模，在切削工具、拉丝模、和许多摩擦磨损场合得到了广泛的应用。与传统的 PCD（金刚石聚晶）工具相比，CVD 金刚石膜不含任何粘结剂，是百分之百的金刚石，因此工具使用寿命更长，加工精度和粗糙度更高。与单晶金刚石工具相比，性能接近，而价格更低。因此 CVD 金刚石膜工具具有极佳的市场前景。

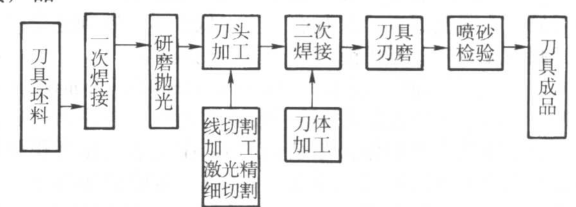
CVD 金刚石膜工具可分为金刚石厚膜工具（diamond thick film tools）和金刚石薄膜涂层工具（diamond thin film coated tools）。前者使用 CVD 金刚石自支撑厚膜（0.3～1 mm）为原料，后者则采用在工具衬底（一般采用硬质合金）上直接沉积金刚石薄膜（厚度小于 30 μm）而成。

1）工具级金刚石膜（tool grade diamond film） 系指用于制作金刚石厚膜工具的金刚石自支撑膜。质量较低，颜色为黑色，但机械强度较高。从 1995 年开始，才对 CVD 金刚石厚膜进行分级，开始采用光学级金刚石膜、热沉级金刚石膜和工具级金刚石膜等术语来区别不同用途和不同质量的金刚石自支撑膜。自此以后工具级金刚石膜已经成为一种商品名称，在国内外市场上均有销售。工具级金刚石膜主要用于制作金刚石厚膜工具（切削工具、拉丝模和其他工具）。

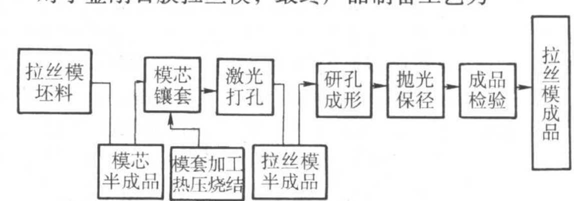
2）金刚石厚膜工具（diamond thick film tools） 金刚石厚膜工具包括金刚石厚膜焊接刀具（diamond thick film brazed cutting tool）、金刚石膜拉丝模具（diamond film wire drawing dies）及其他金刚石厚膜工具产品。该类产品生产工艺首先是用 CVD 金刚石自支撑厚膜制作工具坯料，工艺流程为



对于金刚石膜焊接刀具，一般采用如下工艺流程制作最终产品



对于金刚石膜拉丝模，最终产品制备工艺为



其他工具产品包括诸如砂轮修正笔、高压水加工喷嘴等。

金刚石膜焊接刀具使用寿命超过PCD，且加工精度和粗糙度极佳，但制备成本较高，适用于超精密切削。可用来加工高硅铝合金、各种有色金属、复合材料、陶瓷、塑料等难加工材料，代替PCD或单晶金刚石工具。金刚石膜由于其多晶特征所具有的准各向同性，在用作拉丝模时模孔均匀磨损，因此显示出甚至可优于金刚石单晶拉丝模的使用性能，有很好的市场前景。

在863计划重大项目支持下，我国已经建成CVD金刚石厚膜工具生产线，并已经形成一定的生产规模。国内生产的典型CVD金刚石厚膜工具见图11.3-55和图11.3-56。目前国内至少有4个单位正在进行金刚石厚膜工具（主要是拉丝模和修整条）的生产销售。

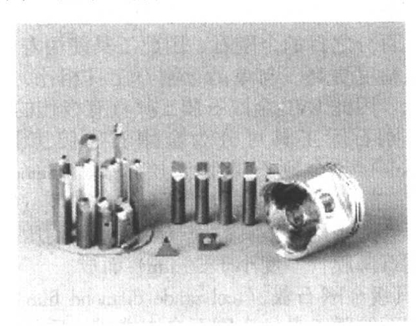


图11.3-55　金刚石厚膜焊接工具，右面所示为典型加工件高硅铝合金活塞

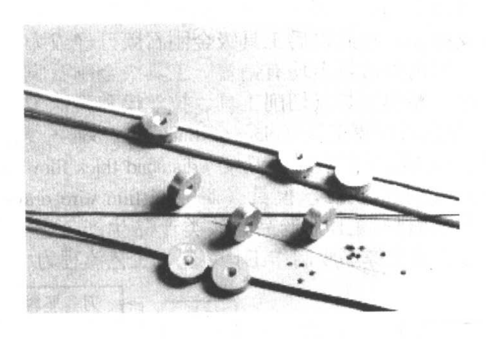
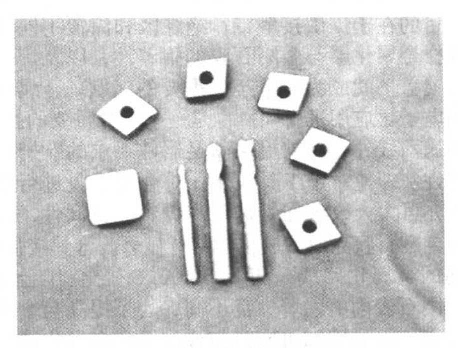


图11.3-56　金刚石膜厚膜制作的拉丝模，黑色小方块为激光切割的金刚石拉丝模模芯坯料

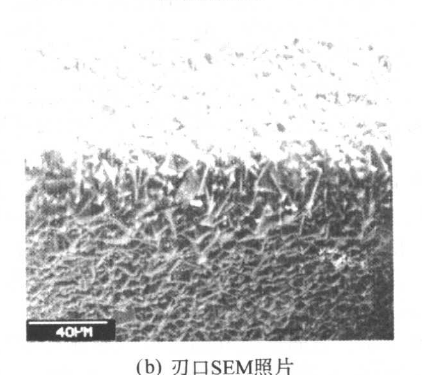
国外的一些公司，如日本住友公司，从20世纪80年代就开始研究开发CVD厚膜焊接工具，但至今并未大量上市。

金刚石厚膜制备和加工成本依然是金刚石厚膜工具市场应用的一个限制因素，只有进一步降低成本（特别是金刚石厚膜制备成本）才有可能迅速扩大市场规模。

3）金刚石薄膜涂层工具（diamond thin film coated cutting tools）　金刚石薄膜涂层工具一般采用硬质合金作为衬底材料。由于硬质合金中作为黏结剂的Co在化学气相沉积金刚石膜的条件下促进石墨的生长，且碳在Co中的溶解度和扩散系数都很大，使金刚石的形核大大推迟，对金刚石膜的沉积和附着性十分有害。加上硬质合金和金刚石的热膨胀系数相差甚大，因此在一般情况下金刚石膜与硬质合金衬底的附着性很差。国内外众多研究者为此想尽了一切办法，包括：①采用尽可能低含Co量的硬质合金；②用酸浸处理去除硬质合金表面层的Co；③施加各种各样的过渡层阻挡Co的扩散，缓和由于热膨胀系数的差异引起的热应力；④采用热处理、等离子体刻蚀、激光处理等表面处理方法去除表面层的Co，并使表面粗糙化，以促进金刚石膜与硬质合金衬底的附着性；⑤施加合适的梯度复合过渡层等。目前，金刚石膜与硬质合金衬底附着力问题已经基本解决。金刚石薄膜涂层切削工具已经进入市场，并已形成一定的规模。典型的金刚石薄膜涂层刀具如图11.3-57所示，金刚石膜厚度一般小于30 μm，视具体的应用而定。金刚石涂层硬质合金刀具的性能大致与PCD相当，或略低于PCD（见图11.3-58和图11.3-59），但制备成本比PCD低得多，且可以在复杂形状工具表面涂层（如设计各种断屑槽的刀具），因此其市场前景非常好。目前已经出现大规模工业化涂层设备，一次可涂覆数以百计的硬质合金刀片，但由于大批量生产中的质量控制和检验技术尚未过关，市场规模还不很大。可以预料，一旦上述技术问题得到解决，金刚石薄膜工具将得到广泛的工业化应用。



(a) 实物照片



(b) 刃口SEM照片

图11.3-57　典型金刚石薄膜涂层硬质合金刀具

4）CVD金刚石膜摩擦磨损应用研究　金刚石摩擦因数非常低（0.05~0.1），加上硬度最高，化学稳定性很好，因此在摩擦磨损方面的应用前景极佳。除前节所述的金刚石拉丝模外，作为耐磨减摩涂层也有非常广泛的应用前景。

如果能够在钢铁材料上沉积金刚石膜，单就摩擦磨损应用来说，其意义就非常巨大。但是由于铁和钴一样在金刚石膜沉积的条件下促进石墨的生成，以及碳在铁中的极高的扩散系数，使金刚石的直接沉积极为困难。同时钢铁和金刚石在膨胀系数上的巨大差异所造成的应力易使金刚石膜从衬底上剥落。因此，施加合适的过渡层就成为在钢铁材料生长金刚石膜的关键。从90年代初起文献中就不断出现有关在钢铁材料上沉积金刚石膜的报道，但直到最近金刚石膜与钢铁衬底的结合力差问题才有所改善，金刚石膜和钢铁衬底的结合强度达到了13 MPa，但仍然离实用化有相当距离。实际上，过渡层并不是在钢铁材料上沉积金刚石膜的必要条件。北京科技大学的研究表明，采用特殊的“seeding”和沉积工艺，可以在低碳钢衬底上直接沉积金刚石膜。其实质是：在钢铁材料表面喷洒的金刚石微粉（seeding）在较高温度下和富氢环境中可能会原位形成金属-碳-氢化合物层，可能起到

碳的扩散阻挡层的作用，实际上金刚石是在这一原位生成的阻挡层上形核和生长的。除钢铁外，近年来在钛合金上沉积金刚石膜的研究也开始受到重视。

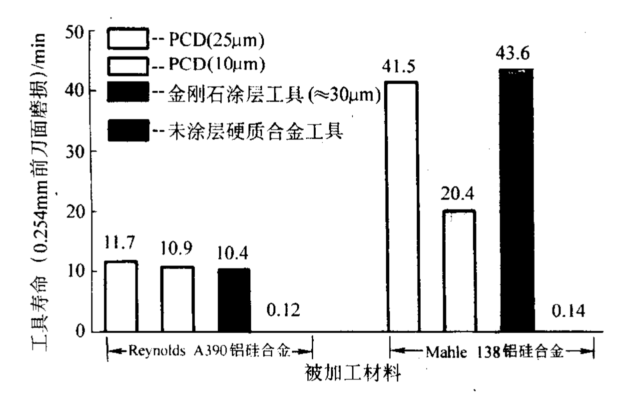


图 11.3-58 美国 Kenemetal 公司开发的金刚石薄膜涂层工具使用寿命

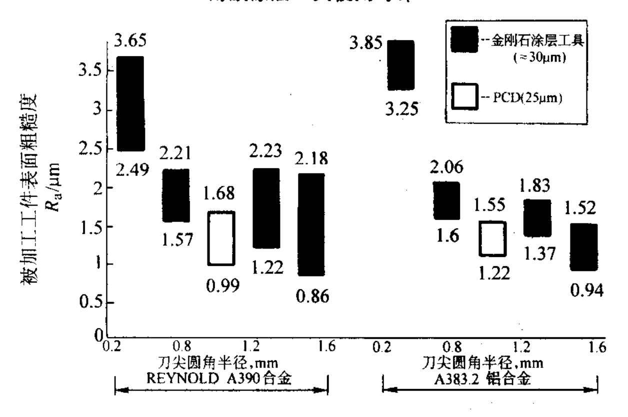


图 11.3-59 美国 Kenemetal 公司金刚石薄膜涂层工具加工工件的表面光洁度

（2）CVD 金刚石膜热学应用

1）金刚石膜热沉（diamond film heat sinks） 天然Ⅱa 型金刚石晶体室温热导率可高达约 20 W/（cm·K），是铜热导率的 5 倍，是所有已知物质中热导率最高的材料。目前高质量 CVD 金刚石膜的热导率已和天然Ⅱa 型高质量金刚石晶体相当，而采用纯净 C^{12} 同位素合成的甲烷沉积的高质量金刚石膜再经高温高压生长的大尺寸金刚石晶体的热导率则超过了质量最好的天然金刚石，高达约 30 W/（cm·K）。因此 CVD 金刚石膜可以用作高效率的散热片（heat sink，热沉）。高功率激光二极管和 MCMs（多芯片三维组装技术）是当前 CVD 金刚石膜热学应用的两个主要应用领域。在此领域内，现有的热沉材料在性能上都无法和金刚石膜竞争，即使是中等质量的热沉级金刚石膜，其热导率也可达到铜室温热导率的 2~3 倍，比目前使用的氮化铝、Cu-W 合金、氧化铝、氧化铍等材料的热导率高很多，仅次于天然Ⅱa 型和高压合成的Ⅰb高质量单晶。此外，用于高功率电子器件（如微波器件和大功率 IC）的封装（pakaging）也是一个很有市场前景的应用领域。

2）热沉级金刚石膜（heat sink grade diamond film） 热沉级金刚石膜专指可用作热沉的高热导率金刚石自支撑膜。可根据应用的要求和可承受的成本，生产不同热导率级别的热沉级金刚石膜，供用户选用。热沉级金刚石膜已经成为一种商品名称，国外已有一些公司在向市场提供各种不同热导率级别的金刚石自支撑膜（见图 11.3-60）。高热导率热沉级金刚石膜质量与光学级金刚石膜接近，而较低热导率级别的热沉级金刚石膜则接近工具级金刚石膜。

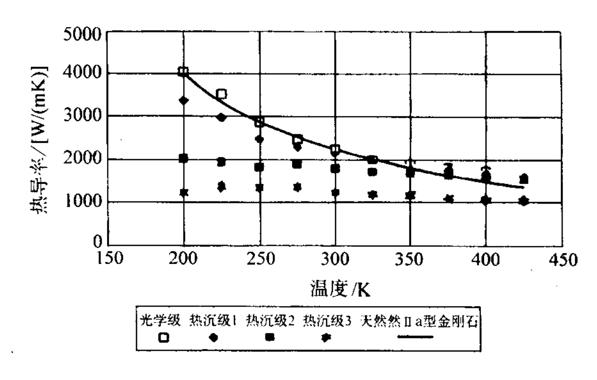


图 11.3-60 DeBeers 公司热沉级金刚石膜热导率数据

3）高功率激光二极管热沉 采用金刚石热沉（散热片）的大功率半导体激光器已经用于光通信。金刚石热沉商品已在国外市场出现。早在 10 年前就有人把天然Ⅱa 型金刚石单晶热沉用于解决微波和激光二极管器件的散热问题，所用金刚石单晶热沉片的尺寸在 1 mm^2 左右，只能用于单个激光二极管器件。大面积高热导 CVD 金刚石膜的出现使其在高功率激光二极管阵列（LDA）和其他微电子和光电子器件的热管理应用成为可能。典型的激光二极管阵列是由 200 μm 宽 600 μm 长，间隔 200 μm 的交叉点，在 10 mm 幅度上分布的激光二极管器件。需要长度为 10 mm 的金刚石膜作导热片，这对于 CVD 金刚石膜技术来说是毫无问题的。图 11.3-61 所示为采用热导率为 18 W/（cm·K）的金刚石膜作为导热片时用有限元计算的温度梯度，等温线的间隔为 1℃，激光二极管阵列的热流量为 1 kW/cm^2，采用硅微通道板冷却，金刚石导热片设在硅微通道板和二极管阵列基座之间。图 11.3-61a 所示为没有金刚石热沉的情况，阵列的温升 ΔT = 45℃（相对于冷却水），而在有金刚石导热片的情况下（图 11.3-61b），温升仅为 ΔT = 18℃。更为重要的是，在激光二极管活性区横截面上的温度梯度在有金刚石膜导热片的情况下可从原来的 17℃下降到 3℃以下。这意味着激光二极管的使用寿命有可能大大延长，或可以让阵列在更高的功率输出水平上工作。在 863 计划的支持下，我国在“八五”期间已经基本解决金刚石膜热沉应用中的关键技术问题，金刚石膜的热导率达到14 W/（cm·K)左右的水平，尽管与国外水平差距甚大，但已可基本满足激光二极管热沉的要求。最近，我国又在高热导率金刚石膜制备方面取得了很大的进展，最高热导率水平已经达到18.5 W/（cm·K），并显示了制备大面积（ϕ60 mm）高热导率金刚石膜热沉晶片的能力，开始接近国外的水平。

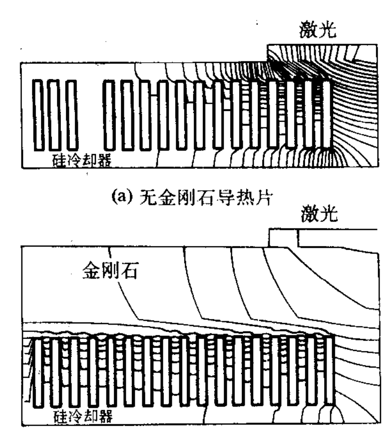


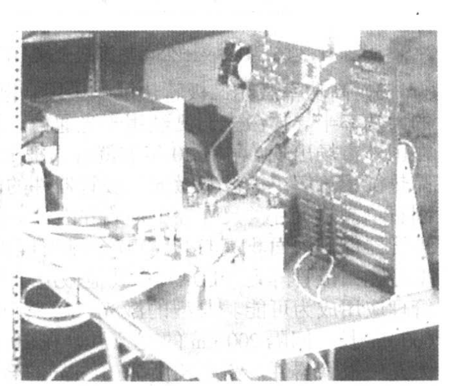
图 11.3-61 安装在硅微通道冷却板上的激光二极管阵列热模拟结果

4）多芯片三维组装技术（Multi-chip Modules，MCMs）　多芯片三维组装技术的目标是把许多超大规模集成电路芯片以三维的方式紧密排列结合成为超小型的超高性能器件，而这些芯片的散热则是该技术的关键，显然金刚石膜是解决这一技术难题最理想的材料。

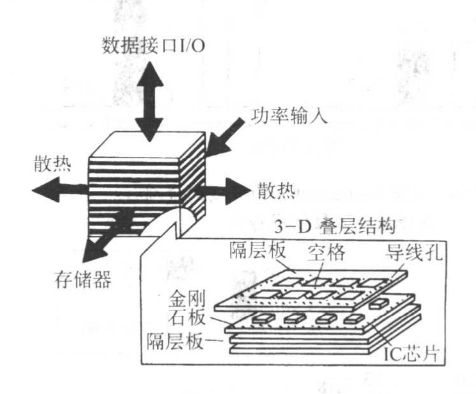
图 11.3-62 为国外 MCMs 早期（1992 年）可行性研究的一个显示性结果。该研究项目的目标是把总功率达 20 kW 的集成电路芯片组装到一个尺寸仅 10 cm × 10 cm × 10 cm 的空间之内，组装成一台运算速度高达每秒 5 亿次的演示性超级计算机。金刚石膜片（10 cm × 10 cm × 1.0 mm）和集成电路板依次相间排列，金刚石膜片除散热外，还起到绝缘和封装的作用。金刚石片上用激光钻有成排的小孔，在小孔中灌注低熔点金属作为集成电路的层间线路连接。因为连接线长度不超过金刚石片的对角线尺寸（约 15 cm），所以信号传输延迟时间仅仅在 1 ns 左右，优于当时的商用超级计算机水平。所用 CVD 金刚石膜片热导率约为 15 W/（cm·K），金刚石必须进行抛光，和十分复杂的金属化处理。

显然，MCM 的进展将加速未来电子器件的小型化进程，将对未来的电子和机械制造业产生重大的影响。

（3）金刚石膜的光学应用研究



(a) 金刚石MCM超级计算机



(b) 设计原理

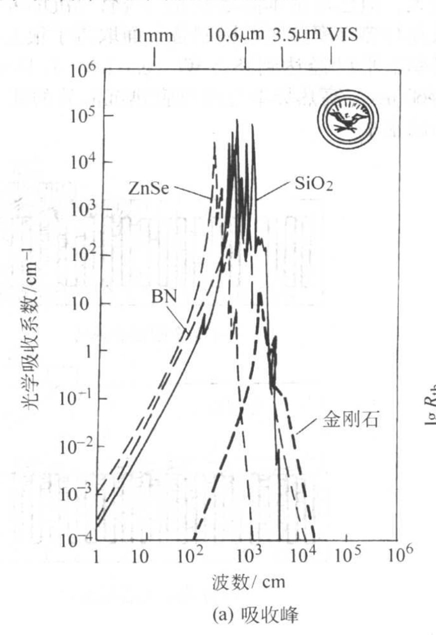
图 11.3-62　采用 CVD 金刚石膜为关键元件的 MCM 演示性超级计算机（前面的小方块）

金刚石的光学性能如图 11.3-63 所示。金刚石的光学吸收边在 0.22 μm 左右，相当于真空紫外波段，从此位置直到毫米波段，除位于约 5 μm 附近由于双声子吸收而造成的微弱吸收峰（吸收系数 ≈ 12.3/cm）外，不存在任何吸收峰（见图 11.3-63a）。金刚石除具有如此优异的光学性质外，还具有最高的热导率，极低的热膨胀系数（约 1.5×10^{-6}/℃），最高的硬度和很高强度，以及十分良好的化学稳定性（不和任何酸碱溶液发生反应，因此是最理想的窗口和透镜材料（图 11.3-63b，图中 R_{th} 为抗热振优值，n 为折射率，k 为热导率，S 为抗弯强度，E 为弹性模量，a 为热膨胀系数）。在军事和民用光学领域都有极其重要的用途。

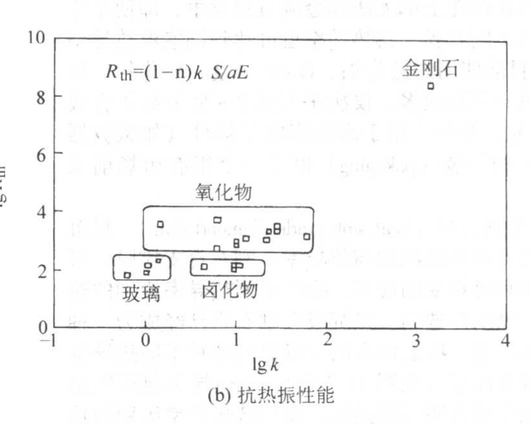
1）光学级（透明）金刚石膜（optical grade diamond film）　光学级金刚石膜的制备是近年来 CVD 金刚石膜技术领域所取得的最重要的进展。

质量不高的 CVD 金刚石膜，除本征吸收（双声子吸）外，还可能出现位于 7 ~ 8 μm 附近的单声子吸收峰，此外如果膜中含有氢，还将在 3 μm 左右位置出现由于 C-H 键振动引起的红外吸收峰。这样的金刚石膜一般是黑色的，只能满足工具和一般热沉应用。

光学级金刚石膜这个术语首次出现于 1995 年在美国华盛顿召开的第三届国际金刚石膜及其相关材料应用会议（ADC95）上，专指极高质量的可用于光学窗口和透镜的透



(a) 吸收峰



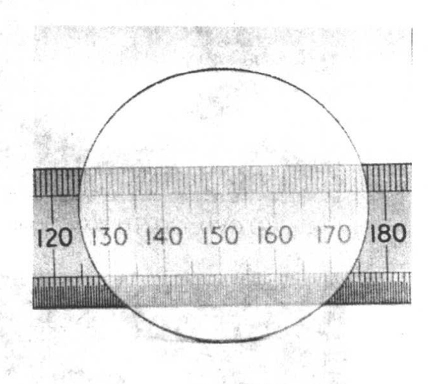
(b) 抗热振性能

图 11.3-63　几种光学窗口材料性能比较

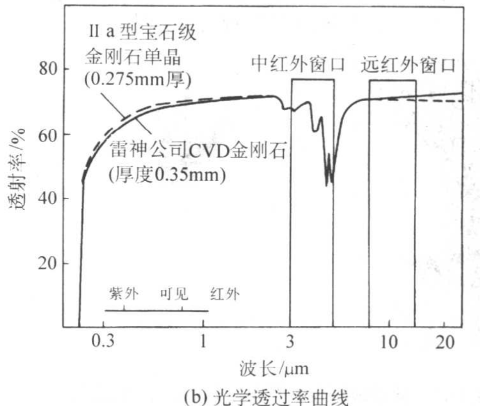


明金刚石膜，并和一般的工具级（黑色）金刚石膜相区别。据近年来已经公布的资料，这种级别的金刚石膜在几乎所有的物理化学性质上都可以和最高质量（宝石级）的天然Ⅱa型金刚石单晶相比拟，但力学性能仍显著低于天然Ⅱa型金刚石单晶。图 11.3-64 所示为光学级金刚石膜的光学透过率曲线，表 11.3-28 为光学级金刚石膜与天然Ⅱa型单晶金刚石物理化学性质的对比。

光学级金刚石膜代表了当前 CVD 金刚石制备最高水平。直到目前为止，国外还只有少数单位有能力制备这个级别的金刚石膜。Norton 公司、Raython 公司和 Diamonx 公司（De-Beers）目前都能制备 $\phi 100 \sim 150$ mm，厚 2 mm 平板光学级窗口，$\phi 70$ mm（Raython 公司和 Diamonx 公司）和 $\phi 150$ mm（Norton 公司）球罩。德国 Fraunhofer 研究所能够制备 $\phi 150$ mm平板窗口。



(a) 光学级透明金刚石膜(已抛光)



(b) 光学透过率曲线

图 11.3-64 光学级金刚石膜的光学透过性能

表 11.3-28 CVD 光学级（透明）金刚石膜与天然Ⅱa型金刚石单晶性质比较

项　　目	宝石级天然金刚石	光学级 CVD 金刚石膜
在 8～12 μm 的吸收系数/cm^{-1}	0.03～0.05（20℃）	0.1～0.3（20℃） 0.2～0.6（500℃）
在 8～12 μm 的辐射系数		0.02（300℃，厚 0.35～0.77 mm） 0.03（500℃，膜厚 0.35 mm）
正向积分光学散射	0.2%（0.63 μm，从 0.3～45°积分） 0.004%（10.6 μm，1.1～45°积分）	4%（0.63 μm，从 2.5～70°积分） 0.2%～0.8%（10.6 μm，2.5～70°积分）
在 10 μm 的折射率	2.376	2.38；$dn/dT = 15.6 \times 10^{-6}$/K （7～12 μm，T = 295～784 K）
微波介电性质	$\varepsilon = 5.61 \pm 0.05 \tan\delta =$ （6±3）$\times 10^{-4}$ 35 GHz	$\varepsilon = 5.7$；$\tan\delta < 4 \times 10^{-4}$ 13.6 GHz
热导率/W·（cm·K）$^{-1}$	23（20℃） 13（480℃） 5.0（700℃）	20（20℃） 12（480℃）
线胀系数/10^{-6}·K^{-1}	1.0（300 K） 2.7（500 K） 4.4（1 000 K）	1.0（300 K） 2.7（500 K） 4.4（1 000 K）
硬度/MPa	76 000～115 000（各向异性）	81 000～180 000 （在 800℃时降低 30%）
断裂韧性/MPa·$m^{1/2}$	约 3.4	1～8
弹性模量/泊松比	1 143 GPa/0.069	1 143 GPa/0.069
机械强度	约 3 GPa（抗拉强度）	200～400 MPa
高速水滴破坏阈值速度（水流直径 0.8 mm，1 mm 厚光学级金刚石）/m·s^{-1}	约 500	200～250（中心产生细裂纹） 350～500（圆环状断裂）

根据已经掌握的资料，目前还只有 DC Arc Plasma Jet CVD 和高功率微波等离子体 CVD 方法能够制备光学级透明金刚石膜。而且，毫无例外，所有已知的光学级金刚石膜，都是 [110] 择优取向的，与工具级金刚石膜常见的 [111] 和 [100] 取向完全不同。光学级金刚石膜极其纯净，几乎不含任何杂质（包括非金刚石炭），缺陷密度度很低，显然，

只有高功率 DC Arc Plasma Jet CVD 和高功率微波等离子 CVD 能够提供去除杂质和降低缺陷密度所要求的原子氢浓度。热丝 CVD 或 EACVD 由于气体活化温度太低，不可能提供足够浓度的原子氢，因此不可能制备象光学级金刚石这样高质量的金刚石膜。

在 863 计划“95”重大项目支持下，我国 1997 年底基本掌握光学级透明金刚石膜的制备技术，但面积和厚度都不大（ϕ26 mm，400 μm）。最近已可制备 ϕ60 mm，厚450 μm的透明金刚石膜（见图 11.3-65），与国外仍有较大的差距。

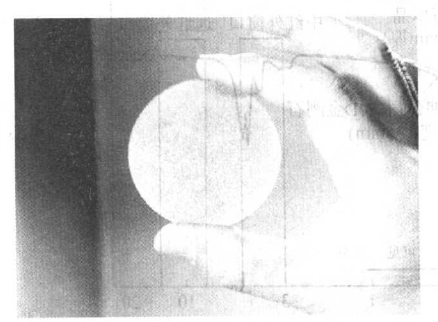


图 11.3-65　国内制备的光学级透明金刚石膜（ϕ60 mm，未抛光）

2）金刚石膜红外光学窗口　CVD 金刚石膜的红外光学应用是目前 CVD 金刚石膜最重要的应用领域之一，主要应用领域是军事光学。

当前国外正在研究开发的军事应用目标主要是：

① 高超音速新型拦截导弹的头罩；

② 机载或车（舰）载红外热成像装置或其他光学装置的窗口（或窗口保护涂层）；

③ 在战场恶劣环境下工作的红外光学装置（仪器）的窗口（或窗口保护涂层）。

而民用光学应用目标主要是用作那些必须在恶劣工业环境条件下（如高温、腐蚀、磨损等）工作的红外光学装置（如化工厂或钢铁厂的红外光学在线监测装置）的窗口（或窗口保护涂层）。

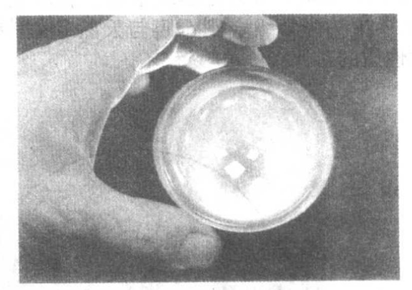
金刚石膜极佳的光学应用前景得益于金刚石具有最优良的窗口材料所要求的性能组合：即在宽广波谱范围内的透过特性，最高的热导率，最高的弹性模量和极高的机械强度，很低的热膨胀系数，最高的硬度，以及良好的化学稳定性（不和一般的酸、碱、盐和有机、生物制剂反应。但在600℃以上发生氧化）。这是目前任何其他红外光学材料（如 ZnS、ZnSe、ZnS/ZnSe 叠层复合材料、Ge、Si 等）所无法比拟的（见表 11.3-29）。

表 11.3-29　金刚石光学、物理性能及与其他红外光学材料的比较

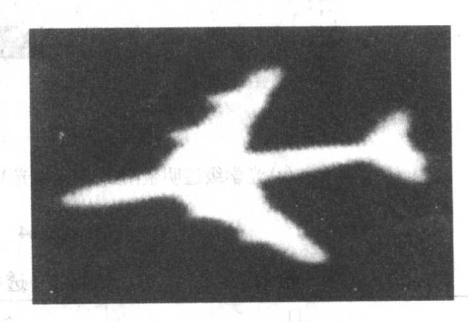
项　　目	ZnS	ZnSe	Ge	Si	GaAs	金刚石
折射率 n（10 μm）	2.20	2.41	4.00	3.41	3.28	2.38
硬度/MPa	2 500	1 200	8 500	11 500	7 500	100 000
抗弯强度 σ_{bb}/MPa	103	55	93	127	72	2 940
弹性模量 E/GPa	75	67	103	193	85	1 050
线胀系数 $\alpha/10^{-6}\cdot K^{-1}$	7.8	7.6	6.1	2.3	5.7	0.8
热导率$k/W\cdot(cm\cdot K)^{-1}$	0.17	0.18	0.60	1.49	0.81	20
禁带宽度/eV	3.60	2.67	0.67	1.14	1.38	5.47
抗热振性优值（TS）①	20	13	60	282	81	47 000

① 优值按公式：$TS=\sigma_{bb}(1-v)\ k/\alpha E$ 计算。

图 11.3-66a 为国外研制的 CVD 金刚石整体球罩的实物照片，据称 CVD 金刚石球罩在 8 ~ 14 μm 波段的透过率超过 60%，图 11.3-66b 为通过 CVD 金刚石球罩“看到”的军用飞机的热成像照片，显示已达到实用化水平。



(a) CVD 金刚石球罩（ϕ70mm）



(b) 从加工的球罩“看见”的飞机

图 11.3-66　国外研制的 CVD 球罩实物和性能

图 11.3-67 是 Fraunhofer 研究所研制的 ϕ100 mm CVD 金刚石平板窗口，图 a 为窗口外观照片，图 b 为透过机载（或弹载）窗口“看到”的地面机动车辆的热成像照片，同样显示了实用化水平。



(a) ϕ100mm金刚石膜窗口



(b) 从金刚石膜窗口“看见”的地面车辆热成像照片

图 11.3-67　大面积 CVD 金刚石窗口及其性能

但是，并不是在所有情况下都需要整体金刚石窗口，在



很多情况下，可以考虑采用以金刚石膜（涂层）保护的传统红外材料窗口。由于在技术上不可能在像 ZnS 和 ZnSe 这样的红外光学材料上直接沉积金刚石膜，因此，必须寻求合适的中间过渡层。目前已经取得一些实质性的进展，但与实际应用仍有一定的距离。金刚石涂层窗口由于成本较低，技术较简单，除军事应用外，在民用上也有很好的前景，可用于恶劣工作环境下（如高温、腐蚀、磨损等）的各种工业红外光学装置。

3）高功率激光窗口（diamond film high power laser windows） 对于高功率激光窗口来讲，一个普遍存在的问题是窗口材料热透镜效应（由于窗口对光的吸收受热引起的折射率的变化所致）。对于高功率 CO_2 激光窗口来讲，国外普遍使用的窗口材料是 ZnSe，国内则为 GaAs。这两种材料在高激光输出功率下都存在明显的热透镜效应，使输出激光束光学质量变差。KCl 虽然热透镜效应很小，但机械强度很差，且在空气中极易潮解，只有施加防潮保护膜才也可能应用。

CVD 金刚石膜作为高功率 CO_2 激光窗口的优越性主要在于其极佳的导热性能。表 11.3-30 给出了光学级 CVD 金刚石膜和 ZnSe 窗口材料的性能对比，尽管 CVD 金刚石膜在 10.6 μm 的吸收系数比 ZnSe 高 2～3 个数量级，但热导率却比 ZnSe 高 100 倍，因此在高功率下使用时窗口的温升反而比 ZnSe 窗口小得多（实际上 ZnSe 窗口的温升主要是由于阻反膜的吸收引起的），所以热透镜效应几乎可以忽略。对 ZnSe 和光学级 CVD 金刚石膜窗口在 5 kW CO_2 激光输出水平上的热模拟结果表明，金刚石窗口温升仅为 2.5℃，而 ZnSe 窗口温升 17.5℃。计算的热透镜效应，金刚石窗口仅为 ZnSe 窗口的 40 分之一。如果把窗口的厚度（ZnSe 窗口厚 6 mm，金刚石窗口厚度约 1 mm）也考虑在内，那么 CVD 窗口的热透镜效应仅为 ZnSe 窗口的 240 分之一。据估计，光学级金刚石膜可用于 200 kW 输出功率的 CO_2 激光窗口。

表 11.3-30 光学级 CVD 金刚石膜和 ZnSe 窗口性能比较

参 数	光学级 CVD 金刚石膜	ZnSe
热导率/W·(m·K)$^{-1}$	2 000	17
在 10.6 μm 的吸收系数/cm^{-1}	0.1～0.03 典型值：0.05	约 0.000 5
单面阻反膜吸收/%	0.1	0.1
dn/dt	10	57

除军事应用外，高功率 CO_2 激光已经广泛用于材料的加工，表面处理和表面合金化，高功率 CO_2 激光窗口的热透镜效应仍然是一个没有解决的问题，因此光学级金刚石膜窗口在 CO_2 激光窗口方面的应用研究有很大的技术经济意义。

我国 863 计划曾在“75”和“85”期间安排了 KCl 窗口的 DLC（类金刚石膜）防潮保护膜研究项目，所研究开发的 DLC 涂层 KCl 透镜曾经在上海光机所激光加工中心和北京大恒公司的 2 kW 级 CO_2 激光加工机上使用超过一年。但由于 KCl 机械强度太低，容易碎裂，而且加工和抛光都很困难，并未得到推广。显然，CVD 光学级金刚石膜将是一条现实可行的解决方案。

4）高功率微波窗口（diamond film gyrotron windows） 光学级 CVD 金刚石膜在微波波段的介电损耗（tan δ）非常之低，在 72～145 GHz 范围仅为（8～15）×10^{-6}，因此可以作为高功率微波管的窗口材料。

目前正在研究开发的一个典型应用就是用于输出功率超过 1 MW，在 70～170 GHz 工作的回旋振荡管（gyrotron tube）的窗口。最近的研究结果表明，这种应用要求 φ100 mm，厚 1.6～2.3 mm 的光学级金刚石膜，微波介电损耗 tan δ 应优于 1×10^{-4}，否则将会引起窗口的过热。目前的技术水平已能制备 tan δ 小于 1×10^{-5}的光学级金刚石膜，在 1.2 MW 的微波功率下窗口温升不超过 15℃，因此光学级 CVD 金刚石膜成了目前不用毒性深冷系统就能在超过500 kW功率水平下工作的惟一材料。

5）X 射线窗口和 X 射线光刻掩膜 金刚石对于 X 射线并不完全透明，但在 CVD 金刚石厚度很小时，对软 X 射线的吸收不大，可以有较高的透过率，因此可以考虑作为 X 射线探测器（如 X 射线能谱仪）窗口或 X 射线光刻掩膜。

典型的 X 射线窗口是用作 X 射线能谱仪（EDS）的窗口，用作扫描或透射电子显微镜的微区成分分析。通常是采用 10 μm 左右的铍作为能谱仪的窗口，因为铍吸收软 X 射线，所以只能分析到原子序数为 Na^{11} 以上的元素，不可能对轻元素进行分析。为了分析轻元素，需采用无窗技术或超薄窗技术，前者需要极其清洁的镜筒真空，以防止对能谱仪探头造成污染，后者采用很薄的塑料膜作为窗口，强度较低，承受压差能力太弱，且两者都很昂贵。金刚石弹性模量和断裂强度都很高，因此只需很薄的金刚石膜就能承受真空压差，同时保持对软 X 射线的良好透过性。X 射线能谱仪窗口是 CVD 金刚石膜的第一个光学应用实例，要求金刚石膜必须完全平整、致密、无针孔，以保证在真空条件下的良好气密性。

X 射线光刻是大规模半导体集成电路发展的需要，而同步辐射技术提供了可以用来进行光刻的高相干性强 X 射线光源。利用 X 射线波长极短的特点，有可能很容易地进行亚微米，甚至在纳米量级线宽进行刻蚀。而金刚石膜对软 X 射线的良好透过性使其成为作为掩膜的理想材料。值得指出的是，目前的光刻技术，已经把线宽做到了 0.18 μm，远远突破了早期认为采用传统光刻技术的极限。但是，随着线宽的进一步减小，X 射线光刻将是替代传统光刻的备选技术。

6）其他民用光学窗口 金刚石膜也可用作需要在极端恶劣工作条件下（如高温、腐蚀、磨损）工作的红外光学窗口的保护涂层。典型应用如化工厂和冶金厂光学在线检测装置。CVD 金刚石膜通常沉积温度在 800～1 000℃左右，大多数光学材料衬底都不允许在这样高的温度下沉积，因此在低温下沉积金刚石膜的技术就成为金刚石膜光学涂层应用的关键（见有关低温沉积部分）。遗憾的是，某些常用的红外光学衬底，如 ZnS 和 ZnSe 等，金刚石膜无法在上面直接沉积（这些衬底材料要和沉积气氛中的氢发生反应），而其他一些红外光学衬底材料，除硅外，沉积都很困难（如 Ge，光学玻璃），附着力差是一个普遍存在，而又难以解决的难题。

CVD 金刚石膜高密度形核也是近年来很受重视的一个研究方向，其目的是沉积高度平整（光学平整）的金刚石薄膜，此外高密度形核也被认为是通向单晶异质外延的一个重要步骤。

（4）金刚石膜电子学应用

1）金刚石半导体（semiconductor diamond） C 与 Si 在周期表中属同一主族元素，金刚石和硅一样也是元素半导体。金刚石的禁带宽度很大，为 5.45 eV，因此也称作宽禁带半导体。

金刚石半导体与其他常见半导体材料性能的比较见表 11.3-30。在所有已知的半导体材料中，金刚石半导体的饱和电子速度和空隙迁移率最高，电子迁移率占第二（低于 GaAs），介电常数最低，击穿场强度最高，同时还具有最高的热导率和极低的热膨胀系数，因此是最优秀的半导体材料，如表 11.3-31 中 Johnsson 优值和 Key's 优值所示。这两个优值的意义，前者表示可能达到的半导体器件功率极限，而后者表示半导体器件速度极限。

表 11.3-31 常见半导体材料性质比较

性质	金刚石	β-SiC	GaAs	硅
点阵常数/mm	0.356 7	0.435 8	0.565	0.543 0
线胀系数/$10^{-6}K^{-1}$	1.1	4.7	5.9	2.6
密度/$g\cdot cm^{-3}$	3.515	3.216		2.328
熔点/℃	4 000	2 540	1 238	1 420
禁带宽度/eV	5.45	3.0	1.43	1.1
饱和电子速度/$km\cdot s^{-1}$	270	250	100	100
载流子迁移率/$cm^2\cdot(V\cdot s)^{-1}$				
电子	2 200	400	8 500	1 500
空隙	1 600	50	400	600
击穿场强/$MV\cdot m^{-1}$	1 000	400	600	30
介电常数	5.5	9.7	12.5	11.8
电阻率/$\Omega\cdot cm$	10^{13}	150	10^8	10^3
热导率/$W\cdot(cm\cdot K)^{-1}$	20	5	0.46	1.5
吸收边/μm	0.2	0.4		1.4
折射率	2.42	2.65	3.4	3.5
硬度/GPa	10 000	3 500	600	1 000
Johnson 优值/$10^{23}W\cdot\Omega\cdot s^{-2}$	73 856	10 240	62.5	9.0
Keys 优值/$10^2W\cdot(cm\cdot s^2)^{-1}$	444	90.3	6.3	13.8

从表 11.3-30 所列数据可以推测，金刚石半导体器件可以在比传统半导体器件更高功率、更高频率和更高温度的场合应用。这对于许多军事和民用半导体器件应用来说都是极端重要的。例如可开发在 500 ~ 700℃工作的高温半导体器件；可用于外太空、卫星、导弹、核反应堆或油井的抗辐射电子器件；高功率全固态微波器件等等。

2）金刚石膜异质外延（heteroepitaxy of diamond films） 金刚石膜的异质外延（特别是在硅上的异质外延）被认为是金刚石膜半导体应用的关键环节之一。然而，由于金刚石和硅两者的点阵常数相差太大，错配度高达 52%，因此异质外延十分困难。用通常的工艺方法在硅上生长金刚石膜时往往总是首先形成非晶或微晶的 SiC 过渡层，但最近发现，在特殊沉积工艺条件下（如采用特殊的衬底处理和在形核期间施加负偏压）金刚石膜可以在硅上直接外延生长，不形成 SiC 过渡层。然而，目前观察到的外延生长范围还太小，仅仅在微米量级，远远不能满足器件研制的要求。

除硅外，还曾在立方氮化硼（c-BN）单晶上观察到金刚石膜的异质外延。立方氮化硼和金刚石的点阵常数接近，错配度很小，但大尺寸立方氮化硼单晶的制备非常困难，并不比大尺寸金刚石单晶容易。因此在技术上没有意义。

3）高度取向金刚石膜（Highly Orientated Diamond Films, HOD） 高度取向金刚石膜（HOD）又叫作准单晶金刚石膜，是一类取向度很高的金刚石薄膜，其电学性质介于单晶金刚石和多晶金刚石膜之间。

高度取向金刚石膜最早出现在 1993 年左右，目前其取向度可高达 98%以上，取向差仅在 1°~2°以内。制备高度取向金刚石膜时一般均要采用特殊的衬底处理，并在金刚石膜的形核阶段施加负偏压。通常采用微波等离子体 CVD 工艺，但也有采用热丝 CVD 工艺的报导。高度取向金刚石膜沉积面积很大（几个平方厘米至数十平方厘米）。采用高度取向金刚石膜制作金刚石半导体器件的研究在几年前即已开始，目前采用高度取向金刚石膜（HOD）研制的 FET 器件可在 325℃下显示和单晶金刚石器件一样的特性（单晶金刚石 FET 的工作温度可达 550℃）。用 HOD 金刚石膜研制的 MOS-FET 在 250℃的直流增益达到了 5，而用双 MOSFET 构成的 NAND 和 NOR 逻辑门电路可在 400℃下稳定工作。

4）金刚石膜掺杂（doping of diamond films） 金刚石属于典型共价键晶体，原子排列紧密，大多数杂质原子（包括 B）在金刚石晶格中的扩散非常困难，因此，不大可能依靠高温热处理的扩散过程进行掺杂。金刚石沉积过程中的原位掺杂和离子注入是金刚石膜掺杂的主要方式。过去十几年间曾对许多掺杂元素和掺杂方法进行过系统的研究，p 型掺杂通常都采用硼，而 n 型掺杂则可采用 Li，N，C，和 P 等。只有 B 掺杂具有和通常半导体非本征掺杂相似的特性，且受温度和总掺杂浓度的影响。在轻度掺杂 B 的金刚石晶体中，即使在超过 300℃时，载流子“冻结”依然是一个影响因素。而重掺杂 B 的金刚石电导性要好得多，可能是因为杂质能级或 B 原子彼此靠近引起漂移电导。离子注入虽然能够得到掺杂的效果，但由于伴随对表面的轰击损伤，因此使控制掺杂大大复杂化，难以得到非本征掺杂性质。n 型掺杂是金刚石膜电子学应用的障碍之一。众所周知，处于金刚石晶体间隙位置的 N 可以形成激活能为 1.7 eV 的深施主能级，但因此也就观察不到任何室温电导。有文献报导离子注入 Li 可以成功地把本征金刚石变成 n 型半导体，但大剂量的离子注入使金刚石表面发生不可逆的石墨化过程，严重影响了实际的应用。从机理上也不能确定到底是离子注入所造成的缺陷的影响，还是掺杂原子的真正效果。

近年来，采用磷烷（PH_3）和 H_2S 作为掺杂剂在 n 型掺杂研究方面取得了很大的进展，有人采用在金刚石沉积气氛中添加 PH_3，和在较高沉积温度和较低甲烷浓度的优化沉积条件，获得了缺陷较少的 n 型金刚石膜。载流子激活能在较高温度范围（大于 370 K）为 0.46 eV，在 500 K 时激活载流子的霍尔迁移率为 28 cm^2/Vs。

5）金刚石膜场发射（field emission of CVD diamond films） 场发射（field emission）也叫冷阴极发射（cold cathode emission）。

早在 1976 年，Himpsel 等人在研究金刚石的光发射时首次提出金刚石可能具有负电子亲和势（negative electron affinity），即金刚石的导带能级可能低于真空能级。1991 年 Geiss 等人从实验上显示了制作金刚石冷阴极发射二极管阵列的可行性，预示金刚石表面可能存在负电子亲和势。从此即掀起了 CVD 金刚石膜场发射的热潮，至今已有数以千计的文献发表。

这个研究热潮的背景即在于在真空微电子器件应用方面极佳前景、专家们希望利用金刚石的优秀冷阴极发射特性，研究开发新一代高性能真空微电子器件，而高性能平板显示器和微型微波管则是这类器件的代表。

已有的研究结果表明金刚石场发射的现象和机理十分复杂，几乎所有类型的金刚石及相关材料、包括各种类型的多晶金刚石膜（不同晶粒大小和取向、不同非金刚石炭含量）、和类金刚石膜（DLC，a:C(Amorphoric Carbon)，Ta:C(Tetragonal Amorphoric Carbon)）、纳米金刚石（ND）、天然金刚石、以及高温高压（HTHP）合成金刚石等等，都可能具有冷阴极场发射性能。大量的研究结果显示对于金刚石材料的优异冷阴极场发射性能很可能同时存在多个机制，用单一的机制不可能解释现有的所有实验结果。

制作实用的冷阴极发射器件是所有研究工作的最终目的。目前已有人研制并测试了真空封装的平板场发射器件及用于矩阵液晶显示屏阵列的平板照明灯。此外也有人将金刚石阴极用作高亮度电子枪和金刚石阴极压力传感器。但是，



与实用性金刚石冷阴极发射器件相关的科学和技术问题并未得到很好解决，主要问题是目前对金刚石冷阴极场发射机制了解依然不够充分，同时缺乏赖以进行器件优化设计和评价的技术数据。金刚石材料已经证明是下一代高性能真空微电子器件的关键材料。下一个步骤将致力于最佳金刚石材料的选择和实用性器件的加工制作技术开发。最关键的问题仍然是对金刚石材料场发射性能物理本质的深刻理解，显然这只有通过物理学界、材料科学界和器件工程学界的紧密结合才有可能达到。金刚石膜平板显示器件性能比目前广泛采用的液晶显示器件性能优越，一旦取得突破，可能形成很大规模的市场。

值得注意的是近年来其他材料，如碳纳米管、GaN、和某些有机发光材料也显示了优异的性能，已经成为金刚石显示器件的有力竞争者。

6）金刚石器件（diamond device）　指用金刚石膜（或金刚石单晶）制作的电子器件。由于金刚石异质外延技术至今没有取得突破性进展，而 n 型掺杂的效果至今也不太理想，因此主动式电子的研制受到很大的影响。但是，十几年来，有关 CVD 金刚石膜电子学器件的研究一直没有停止过。最初的努力是从利用天然金刚石单晶开始，采用同质外延的技术路线来获得所需要的半导体性质，并采用适当的金属化和半导体器件工艺研制金刚石半导体电子学器件。所研制的 Schottky 二极管在 580℃时仍可显示Ⅰ-Ⅴ整流特性，场效应晶体管（FET）可在超过 600℃的高温下工作。由于天然金刚石单晶稀少而昂贵，尺寸也受到限制，随后即把注意力转到多晶金刚石膜。但是，多晶金刚石膜中的晶界和缺陷使金刚石预期的半导体性质大打折扣（比单晶金刚石器件低几个数量级）。因此，仍然还需要金刚石单晶异质外延。高度取向金刚石膜的出现，给 CVD 金刚石膜电子学器件研究添加了一线生机，尽管在电子学性质仍然不如单晶，但比纯粹多晶金刚石膜显然要优越得多，足以鼓励金刚石膜电子学器件的继续研究开发。目前采用高度取向金刚石膜（HOD）研制的 FET 器件可在 325℃下显示和单晶金刚石器件一样的特性（单晶金刚石 FET 的工作温度可达 550℃）。用 HOD 金刚石膜研制的 MOSFET 在 250℃的直流增益达到了 5，面用双 MOSFET 构成的 NAND 和 NOR 逻辑门电路可在 400℃下稳定工作。

这些显示性器件虽然展现了金刚石半导体的光明前景，但与梦想的金刚石半导体性能仍然差得太远。由于大面积单晶异质外延依然没有解决，以及 n 型掺杂仍然不够理想等原因，离真正的实用化还很远。由于其他宽禁带半导体材料，如 GaN，SiC 研究的迅速发展和实用化，已使金刚石半导体应用蒙上了一层阴影。

近年来采用高温高压合成的单晶金刚石衬底的金刚石同质外延取得了显著进展。外延层的质量已经达到非常高的水平，几乎没有任何缺陷、表面接近原子平整，尺寸达到了芯片尺寸。目前外延层本征半导体性质已经达到：电子迁移率：4 500 cm^2/（V.s）；空隙迁移率：3 500 cm^2/（V·s），采用这样的单晶衬底制作单个功率半导体已经没有什么问题。但不可能达到晶片（Wafer）级别尺寸。最近有人在 Ir/$SrTiO_3$（100）上外延生长了单晶金刚石膜，面积达 1 cm^2，足够器件制作用途，这一进展又重新点燃了在芯片级别尺寸异质衬底上外延金刚石单晶薄膜的希望。目前采用金刚石单晶衬底已经成功地研制出可在 1 GHz 下工作的 FET 器件，可以说是一个里程碑式的重大进展。

今天，一个普遍接受的认识是，金刚石半导体将首先在哪些硅或砷化镓半导体无法应用的场合发挥作用，如高温，高电压，强辐射环境；高频率，高功率微波固体器件等等。

除主动式电子器件外，被动式电子器件。如各种探测器，传感器、以及发光（激光器）等器件应用也是金刚石半导体大有可为的地方它们可能比主动式器件更早投入实用。

7）金刚石膜粒子探测器（diamond film particle detector）　粒子探测器（辐射探测器，radiation detector）是金刚石膜在被动式电子器件（探测器和传感器）应用中的一个相当成功的例子。金刚石的禁带宽度很大，因此具有很好的抗辐射性能和在高温以及有害化学环境中操作的性能。这正是金刚石粒子探测器优于硅粒子探测器的地方。典型的金刚石粒子探测器由一层厚约 200 μm 的金刚石膜制成，在膜的正面施加丝状电极，而在背面制作连续电极。当高能带电粒子穿过时，将从价带向导带激发电子，留下也能对电导率产生贡献的空隙。在探测器的正面和背面之间施加很高的电压，在电场作用下，电子和空隙向电极漂移，并被电极所收集。电子和孔隙的动态分离将在电极上累计电荷，而这取决于粒子的入射速度。显然制作粒子探测器需要质量非常高的金刚石膜，这是因为金刚石膜的缺陷将成为电子和孔隙的陷阱，降低探测器的灵敏度。

很久以来、天然Ⅱa 型金刚石单晶（自然界中最纯净的金刚石晶体）就被用作半导体辐射探测器。但是，由于每一块天然金刚石晶体的纯净程度几乎都不相同，因此需要手工进行挑选．难以保证其重复性，价格也太贵。开发金刚石膜辐射探测器的关键在于制备质量极高的“电子级”金刚石膜。这种“电子级”金刚石膜和“光学级”金刚石膜一样、极其纯净，使高能粒子入射时产生的载流子能最大限度地被收集。“电子级”（或“探铡器级”）金刚口石膜的质量可以用收集距离（collection distance）来表示，目前“电子级”金刚石膜的收集距离已经达到 100 μm 左右，是 10 年前数据的 100 倍，比最高质量的天然Ⅱa 型金刚石单晶高 8 倍。CVD 金刚石膜辐射探测器的商品化取决于能否进一步降低“电子级”金刚石膜的制备成本。此外、在低辐射剂量探测时的非线性也是一个问题，需要采用特殊的技术对此进行补偿。但是，如果“电子级”金刚石膜的质量可以保证这种非线性特征具有足够好的重复性、那么采用简单的信号处理技术就能解决。

8）金刚石膜声表面波器件（diamond film SAW device）　声表面波（Surface Attenuation Wave，SAW）器件是一类用于通信系统的重要器件。采用铁电材料和换能器实现射频信号和声信号之间的相互转换。达到频率滤波的目的。石英、$LiTaO_3$、$LiNbO_3$、和 ZnO-蓝宝石等体铁电材料通常使用在几十 MHz 至 2 GHz 的频率范围。金刚石具有最高的弹性摸量，纵波声速在所有物质中最高，因此可用于制作在很高频率范围工作的 SAW 器件。

对于 SAW 应用来说，所关心的是金刚石膜的弹性模量和力学性能。如表面粗糙度和平直度，缺陷密度及声传播损失等等，而杂质控制和良好结晶性则是次要的要求。目前采用先进抛光技术已可获得几乎没有缺陷的极其平整的 50.8～76.2 mm 直径的金刚石晶片，表面粗糙度仅在几个纳米左右，CVD 金刚石膜的制备和加工水平已经完全可以满足 SAW 器件制作的要求。目前对 SAW 的研究工作主要集中在 ZnO/金刚石和 SiO_2-ZnO-金刚石多层结构上面，已有的结果表明，这些材料完全满足制作实用型 SAW 滤波器的要求。已经证实，采用传统的光刻技术，金刚石 SAW 器件可在 2～5 GHz 频率范围工作，比用其他材料制作的 SAW 器件频率高 2～3 倍。金刚石除弹性摸量最高以外，室温热导率也最高，因此金刚石 SAW 器件比用其他材料作的器件具有更高的稳定性和更长的使用寿命。实验表明。在 2.9 GHz 频率下工作的 ZnO/金刚石 SAW 滤波器，功率持久性在 120℃时可达 36 dBm，而工作在 880 MHz 的 $LiTaO_3$ 滤波器在 27.7 dBm 时就已经受到相当严重的破坏。因此金刚石膜 SAW 器件将在要求处理较高功率水平的场合得到应用，如用于发送的射频



(r.f) 滤波器等。在 ZnO/金刚石上面的 SiO_2 多层结构在 $-40\sim85$℃的温度范围内，偏差仅在 10×10^{-6}左右，是传统石英滤波器的 2/3～1/2。利用上述特点。已经研制出了用于光通讯的工作在 2～5 GHz 的窄带滤波器，在插入损失、温度特性、相位斜率以及器件小型化方面都超过传统的石英器件。日本的住友公司已经研发出商品金刚石 SAW 器件。鉴于未来无绳（移动）通讯和光通信技术的重要性，金刚石膜 SAW 已经显示非常好的市场前景。

5.3　金刚石膜的质量控制与监测

通常采用激光拉曼散射谱结合 X 射线衍射和扫描电镜观察对金刚石膜的质量（品质）进行定性的表征。但这种表征是在金刚石膜沉积之后进行的，不能用来对金刚石膜沉积过程进行原位监测。

利用发射光谱可以对 CVD 金刚石膜沉积过程进行原位监测（诊断）和质量控制。但是这种方法也有相当的局限性。只有在光谱单色仪光栅可观察范围内发光的基团才能被观察和记录，而且所采集的数据大都是定性的，目前难以定量并和正在沉积中的金刚石膜质量相联系。采用激光激发的荧光光谱（laser induced fluorescence spectroscopy）可以获得更多的关于气相化学反应的信息，但目前也大都用于诊断的目的。除此之外在线质谱分析也是一个有效的手段。

近年来在金刚石膜形核和生长过程原位监测方面也取得了很大的进展。监测直接从光滑衬底表面反射的激光束强度变化可以精确地确定金刚石形核开始和结束的时间，以及金刚石薄膜生长过程中厚度变化。各种表面观察和分析技术也开始用于金刚石膜形核和生长过程的原位监测，如原位激光喇曼谱分析、原位椭偏谱分析等等。

尽管已经在研究中采用了各种气相诊断和表面监测技术，但目前还并未形成一种可以普遍采用的可靠的质量控制技术。化学气相沉积金刚石的工艺方法很多，对于每一种工艺方法，甚至同一种工艺方法对于不同的沉积装置其生长情况都不可能完全一致。即使对于那些十分重要的宏观工艺参数，如衬底温度的测量，都仍然具有相当大的不确定因素。许多金刚石膜沉积工艺都涉及等离子体，在采用红外测温仪监测衬底表面的温度时，实际上还要受到等离子体辐射的影响。采用双波长红外测温仪可以部分地补偿这种影响，因此比采用单色红外测温仪更为可靠。然而，即使采用双波长红外测温仪，也难以准确地测定衬底表面的温度，这是因为在金刚石膜的形核和生长过程中，衬底表面的发射系数也在不断变化。已有的研究表明，在通常的沉积的温度下，钼衬底表面的发射系数从沉积开始时的约 0.4 逐渐变化至 0.7～0.8。

金刚石是一种多功能材料，应用面很广，因此针对不同的应用范围对金刚石膜有不同的质量要求。对于工具级金刚石膜，其力学性能（断裂强度和断裂韧性）是主要考虑因素。但对于光学级金刚石膜来说，其光学性能则是首要因素。已有的研究表明，光学级金刚石膜的断裂强度明显低于工具级金刚石膜。实际上即使对于同一类型的金刚石膜，针对不同的产品（应用目标）对质量也有不同的要求。金刚石的产业化已经开始，但远远没有达到形成一个成熟产业的程度，相信随着 CVD 金刚石膜产业化进程的发展，金刚石的质量监测和控制技术也将逐渐成熟和完善。

5.4　金刚石膜发展趋势

早在 1991 年就有人预测，至 1995 年 CVD 金刚石膜的市场规模将达到 25 亿美元以上，而仅仅 CVD 金刚石膜工具就会占有其中 2/3 的份额。1995 年早就过去了、但当年 CVD 金刚石膜的市场，连 1 亿美元也没有达到。现在开始有人怀疑 CVD 金刚石膜研究的前景。国内外的项目资助人，包括开发商，也在急切地盼望对投资的回报。已经开始显得有些失去信心。实际上，像其他任何新兴的技术一样，科学家和企业家容易过于乐观的估计新技术的产业化前景和进程，忽视新材料和新技术的产业化道路上的困难性。回顾过去的十几年，在 CVD 金刚石膜研究和开发领域所取得的进展是巨大而确切无疑的。CVD 金刚石膜已经到了大规模工业化应用的前夜。然而，也确实还存在不少技术障碍和困难，不仅需要继续针对具体应用和产品的研究和开发，而且还需要扎扎实实的基础性研究。无论是研究者，还是项目资助人和投资商，都需要决心和勇气，去攻克产业化应用道路上的最后难关。

可以预计，CVD 金刚石薄膜涂层工具在 2～5 年之内有可能解决批量生产中的质量控制问题，从而打开大规模进入市场的大门。CVD 金刚石膜热沉的市场应用和市场价值则是和最终器件应用紧密结合在一起的。随着 MCM 技术的实用化。将对整个机电行业带来革命性的影响，CVD 金刚石膜热沉应用将展现更加诱人的前景。金刚石膜在军事光学方面的应用的技术可行性已经得到验证。随着各先进国家对高速拦截导弹和红外热成像寻的技术的日益增长的要求，CVD 金刚石已经成为几乎是惟一的可供选择的材料。尽管迄今为止在金刚石膜异质外延方面仍未得到突破，但采用高度取向膜（准单晶膜）研制半导体器件的研究正在取得进展。尽管主动式电子器件的研制遇到困难，但被动式电子器件（各种探测器和传感器）已经开始在市场出现。而最后，毫无疑义，如果一旦在 CVD 金刚石膜单晶异质外延技术上取得突破和在 n 型掺杂技术上进一步完善。那么、CVD 金刚石膜研究的前途将更加不可限量。

编写：李成明（北京科技大学）
陈广超（北京科技大学）
吕反修（北京科技大学）

第4章　功能薄膜材料发展趋势

随着科学技术和工业生产的飞速发展，特别是随着新兴技术的不断涌现，对薄膜材料，特别是功能薄膜材料提出了越来越高、越来越广泛的需求。功能薄膜的发展取决于人们对先进薄膜材料、先进的成膜技术和薄膜结构的控制，以及对薄膜的物理、化学行为和相关表面科学技术的深入研究。目前，功能薄膜的研究正在向多种类、高性能、新工艺（新装备）等方面发展；而功能薄膜的基础研究正在向分子层次、原子层次、纳米尺度、介观结构等方向深入；功能薄膜发展的总趋势是小型化、多功能、高集成，以及制作工艺与硅平面工艺相兼容。

在本篇第3章中已对几种重要功能薄膜衬料的制备、应用和发展趋势作了比较详细的介绍。本章将以若干在科学技术上有重要意义，或有重要经济价值的薄膜材料为例，对功能材料的发展趋势作简要的说明。同时将列举一些在工艺和装备上的进展和发展趋势。

1　功能薄膜材料的小型化、多功能和高集成

功能薄膜材料和现有硅半导体工艺的兼容性，以及器件的小型化、多功能、高集成是当前及未来功能薄膜材料的一个重要发展方向。下面将以集成铁电器件和微机电系统（MEMs）为例予以说明。

1.1　集成铁电器件

20世纪80年代中期以来，由于薄膜制备技术的发展，使得在较低的衬底温度下沉积高质量的外延或择优取向的铁电薄膜成为可能，从而使铁电薄膜工艺技术与半导体工艺技术的兼容成为可能。此外，微电子、光电子和传感器等相关技术的发展，也对铁电材料提出了小型化、薄膜化和高集成度等更高的要求。正是在这种研究背景下，传统的半导体材料与工艺和铁电材料与工艺相结合而形成的交叉学科——集成铁电学（integrated ferroelectrics）出现了。集成铁电学指的是“关于与半导体芯片实现直接接触时，在发生可控制的相互作用过程中所涉及到的一系列科学技术问题的研究”的学科。一大批集成铁电器件，即由“半导体芯片（衬底）+铁电薄膜（元件）”所构成的器件出现在集成铁电器件中作为衬底的半导体集成电路芯片，提供必要的控制、放大、传送、反馈等微电子学的功能；而作为多功能介电材料的铁电薄膜，与集成电路中特定的晶体管集成，并根据集成铁电器件的总的要求，通过铁电、压电、介电、热释电、电光或非线性光学等效应，起存储、转换、开关、传感或其他功能作用。由于集成铁电器件的发展，使铁电材料及器件的研究与开发出现了两个重要的变化：一是由单晶器件向薄膜器件发展；二是由分立器件向集成化器件发展。在这种集成化器件中，铁电薄膜已成为硅或砷化镓集成电路中的一个集成部分。

铁电随机存储器（FRAM）是一种典型的铁电薄膜集成器件，由于具有高速、高密度、低功耗、抗辐射和即使断电也不会丢失数据的优点而备受关注，被认为是最有前途的新型存储器件之一。当前应用于存储器的铁电材料主要有钙钛矿结构系列，包括 $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$，$SrBi_2Ti_2O_9$ 和 $Bi_{4-x}LaxTi_3O_{12}$ 等。铁电存储器的存储原理是基于铁电材料的高介电常数和铁电极化特性。采用物理的方法（射频磁控溅射、离子束溅射、反应溅射和脉冲激光淀积（PLD））和化学的方法（CVD、MOCVD、溶胶－凝胶（Sol-Gel）、液相外延（LPE）、水热法）等都可以制备铁电薄膜。目前用得最多的方法是射频磁控溅射、脉冲激光淀积、溶胶－凝胶、和MOCVD。这几种工艺各有其优缺点，但以射频磁控溅射法使用最为广泛。铁电FRAM的制作需要采用硅半导体器件制作工艺。Ramtron公司是最早成功制造出FRAM的厂商。该公司刚推出高集成度的FM31系列器件，这些产品集成最新的FRAM存储器，可以用于汽车电子、消费电子、通信、工业控制、仪表和计算机等领域。Toshiba公司与Infineon公司2003年合作开发出存储容量达到32 Mb的FRAM，该FRAM采用单管单电容（1T1C）的单元结构和0.2 μm工艺制造，存取时间为50 ns，循环周期为75 ns，工作电压为3.0 V或2.5 V。Matsushita公司也在2003年7月宣布推出世界上第一款采用0.18 μm工艺大批量制造的FRAM嵌入式系统芯片（SOC）。该公司新开发的这种产品整合了多种新颖的技术，包括采用了独特的无氢损单元和堆叠结构，将存储单元的尺寸减小为原来的十分之一；采用了厚度小于10 nm（$SrBi_2Ti_2O_9$）的超微铁电电容，从而大幅减小了裸片的尺寸，拥有低功耗，工作电压仅为1.1 V。FRAM已成为存储器家族中最有发展潜力的新成员之一。

声表面波器件（SAW）是铁电薄膜器件集成的又一实例。新一代SAW器件采用硅-金刚石-铁电薄膜多层结构。以单晶硅片为衬底，金刚石膜因为具有最高的纵波声速而被用于声表面波的传递介质，铁电薄膜一般为ZnO或 $LiNbO_3$ 等。金刚石膜需要采用CVD的方法在硅上沉积，为了和现有的半导体硅器件工艺兼容，要求均匀沉积面积至少应为101.6 mm或以上。铁电薄膜则一般采用PVD（射频磁控溅射或脉冲激光淀积）的方法制备。采用硅-金刚石膜-铁电薄膜结构的SAW器件可在4～6 GHz下工作，用作新一代移动通信或微波系统所需的高性能高频滤波器。日本住友公司在2002年宣称研制成功商用金刚石膜SAW器件，预计将在未来几年内实现大规模应用。

1.2　微电子机械系统及微电子机械系统（MEMS）器件

微电子机械系统（micro-electro-mechanical system，MEMS），是指微电子器件（包括集成电路）与微机械器件相集成的系统，显然，这里的集成也是一种“功能集成”。在该系统中，微机械器件与微电子器件有相同量级的尺寸，并且都是用微细加工技术（包括微电子技术和微机械技术）制造出来的，而系统中的微机械器件是由微电子器件来测量或控制的。需要特别指出的是，这里的微机械技术不是指通常精密机械加工技术的缩小，而是指对功能薄膜进行“二维”或平面加工的微细机械加工技术。

采用MEMS制作的器件，称MEMS器件。MEMS器件的研制开始于20世纪80年代后期，1988年利用多晶硅薄膜制备的多晶硅静电马达，标志着MEMS器件的诞生。经过十多年的努力，人们已研制过很多MEMS器件，这些器件可望用于计测、仪表、电磁信号处理、光信号显示处理，生物化学分析系统，以及微位置控制等。

还需要指出。由于铁电薄膜具有优良的介电、压电、热释电和铁电性质，已成为制作MEMS器件的优选材料之一，特别是人们正基于集成铁电器件以发展微电子机械系统。这种将集成铁电器件与微电子机械系统相集成而发展出来的器件，称集成铁电微电子机械系统（Integrated Ferroelectric



MFMS)。这些器件可望在多种高新技术中获得应用。

金刚石膜由于具有极低的摩擦因数（$f=0.05\sim0.1$）、最高的热导率、最高的硬度和弹性模量、极佳的化学稳定性而被认为是制作 MEMS 的运动部件（齿轮、轴）的最佳材料，可显著降低 MEMS 器件功耗，延长其使用寿命。此外，金刚石膜在基于 MEMS 技术的生物（医学）传感器、探测器、和微型泵（可用于微量药物供给系统）等新型器件（系统）的研发中显示了很好的前景。最近出现的纳米金刚石膜，由于表面极其平整，摩擦因数极低，导电性较好，因此是 MEMS 器件制作的理想材料之一。

2 信息功能薄膜材料

当今信息技术中，信息存储已被广泛应用，存储密度在日新月异地快速提高。这在很大程度上依赖于磁性薄膜的研究成果。磁性薄膜的一个重要发展趋势是磁性多层膜。磁性多层膜有两种典型结构，第一种是由铁磁金属层（FM）和非磁金属层（NM）交替生成，记为（CM/）FM/NM/……/FM（/CM），此处 CM 代表覆盖（或缓冲）金属层。除外层的 CM 或 FM 可以较厚外，内部的 FM 和 NM 均很薄，约为数纳米至数十纳米，即小于或接近于电子的平均自由程。第二种是将 NM 换成绝缘体或半导体层，从而得出（CM/）FM/II…/FM（/CM）结构，称磁性隧道结，由于制备的困难和绝缘体（或半导体）的电阻率高，磁性隧道结一般仅含一个或两个结。在磁性多层膜和隧道结中，均存在着巨磁电阻（GMR）效应，即在磁场中，该多层膜及隧道结的电阻的变化（Dr/rH）可达 60%。这类多层膜具有巨大的应用价值，如用作超高密度存储读出磁头、磁电阻传感元件等。近年来人们还在钙钛矿型稀土锰氧化物中发现了巨大的磁电阻效应，称为庞磁电阻（Colossal Magentoresistance，CMR），其数值可达 106%～108%，一般这样大的磁电阻都发生在磁性转变温度（居里点 T_c）附近，同时在此温度附近还发生金属－非金属转变，对这种特性的研究涉及到半导体、超导和磁性学科领域，因而具有重要的物理意义，引起了各国科学家的重视，而且庞磁电阻效应也具有十分明显的应用价值，值得相关表面工程设计人员和工程技术人员对此予以关注。

光电发射薄膜是另一类重要的信息功能薄膜，它把光信号转变成电信号。光电发射薄膜的一个重要发展趋势，是开发能适用于超短激光脉冲，如皮秒至飞秒检测光电发射薄膜。传统的光电发射薄膜是 Ag-Cs_2O 薄膜材料，它是将 Ag 金属纳米微粒埋藏于半导体 Cs_2O 中构成的复合介质薄膜，具有瞬态光电时间响应，这与半导体光电器件时间响应不够快相比有很大的优越性，有可能在高速光学和光电器件方面得到应用。近年还报道了 Ag-BaO 光电发射薄膜，它可暴露于大气，量子产额要比相同条件下的金属薄膜高两个数量级，说明该薄膜可应用于超短激光脉冲检测。

多晶硅薄膜也是一种重要的信息功能薄膜材料。除了作为传统的互连介质外，这种薄膜材料在有源矩阵液晶显示器、三维集成电路和兆位静态随机存取存储器（SRAM）等中有重要应用，在 MEMS 器件，如静电微马达，MEMS 谐振器等器件中，也有重要应用。

信息功能薄膜材料的研究日新月异，新材料、新原理、新器件、新应用层出不穷。在本篇中已就磁性功能薄膜、超导薄膜、压电和铁电薄膜、微电子和光电子薄膜、光学和集成光学薄膜等信息功能薄膜作过较为详细的介绍，但远远不能包含信息功能薄膜的所有内容，有兴趣的读者可跟踪最新文献。

3 兰格缪尔-布洛奇特薄膜

兰格缪尔-布洛奇特（langmuir-Blodgett）薄膜，即 LB 薄膜，是一种超薄的有机分子薄膜。制备 LB 薄膜的技术，是一种精确控制薄膜厚度和分子结构的制膜技术，该技术是于 20 世纪 30 年代由 I. Langmuir 及其学生 K. Blodgett 建立的一种单分子膜制备技术，即在水－汽界面上对不溶解的分子加以紧密有序的排列，形成单分子膜，然后再辐射到固体表面的制膜技术。图 11.4-1 给出了 LB 薄膜制备装置示意图，某些有机物质，如硬酯酸（又名十八烷酸），是两嗜性分子，或称为双亲分子，即分子的一头是亲水基因，它溶于水，而分子的另一头，是疏水基因，它不溶于水。当这些有机物质放入水的表面时，在空气与水的界面上具有形成一个分子厚度的薄膜的能力，如图 11.4-1 所示。当采用一定的方法，如垂直沉积法，即将具有亲水（或疏水）能力的衬底，反复垂直插入漂浮有一层单分子有机薄膜的 LB 槽中，适当控制插入、抽取速度，就可将漂浮在水面的单分子有机薄膜转移到衬底表面上去，如图 11.4-2 所示。图 11.4-2 给出了三种形式（Y 型、X 型和 Z 型）转移的 LB 膜，图中有机分子用一表示，圆圈代表亲水基团，没有圆圈的一头代表疏水基团。这样，每插入、抽取一次，就在衬底表面形成头同头、尾同尾相接的两层分子膜，插入、抽取的次数直接决定了转移到衬底表面的有机材料的分子层数，从而决定了薄膜的厚度。

LB 薄膜有重要而广泛的潜在应用，部分应已用实现商品化。概括起来讲，LB 薄膜可以在润滑（如用于磁带工业）、绝缘、分子导线、液晶器件、分子筛与分子过滤器等多方面获得应用。特别是，通过 LB 技术实现的分子自组装，以及 LB 薄膜在分子电子学中的应用，更具有诱人的前景。

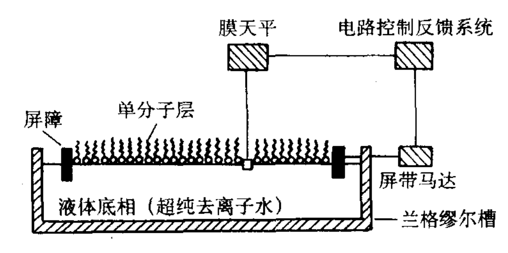


图 11.4-1　LB 薄膜制备装置示意图

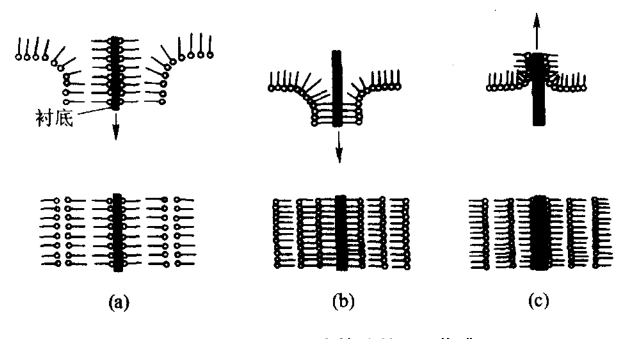


图 11.4-2　不同型式转移的 LB 薄膜

4 超硬薄膜的进展

众所周知，利用超硬薄膜（指维氏硬度大于 40 GPa 的固体薄膜材料）进行材料防护是提高材料性能的一种经济、实用的途径。这类薄膜材料往往具有极高的硬度、优异的抗磨擦磨损性能、低的摩擦因数、高的热导率和低热膨胀系数，高的透光率、优异的化学稳定性、与基体良好的相容性。这些综合性能使这些薄膜材料在宝石工业、集成电路衬底、辐射窗、声乐音像制品、半导体工业、机械轴承、医疗器械等各领域有重要应用，也正因为上述原因，人们才将超



硬薄膜也归入功能薄膜之列。

近些年来，随着低压、低温气相沉积技术的发展，极大地促进了超硬薄膜的发展。除金刚石薄膜和类金刚石薄膜外，近年在超硬薄膜研究中，人们还很关注碳化硼（B_4C）、氮化碳（C_3N_4）和氮化硼碳（BC_2N）。事实上，金刚石、类金刚石、B_4N、C_3N_4、BC_2N 等，都可归纳为 B-C-N 系材料，对该体系的合成、制备、性能与应用研究，多年来一起是新材料研究的热点之一，尤其是，理论计算表明，β-C_3N_4 的硬度将超过金刚石，从而使 β-C_3N_4 成为目前最受关注的超硬薄膜材料之一。尽管目前已合成出的 β-C_3N_4 薄膜大部分为非晶态，但它已表现出优异的抗摩擦磨损性能及较高的硬度。

另一类金属氮化物，如 TiN、Si_3N_4、VN、NbN 等，以及由这些氮化物制作的纳米多层超硬膜和超晶格膜（如 TiN-VN、TiN-NbN），也是新型超硬薄膜的发展方向之一。某些氧化物超晶格薄膜，如 Al_2O_3-ZrO_2，也具有高的硬度、优异的耐磨性以及高温稳定性，也已发展成为超硬薄膜的新系列。

5　功能薄膜异质结构

本篇第 3 章介绍的大多数功能薄膜，包括多数电子薄膜、电磁功能薄膜、光学薄膜、集成光学薄膜等等，在应用中大多采用异质结构。例如，铁电薄膜在用作器件时，都是将铁电薄膜制作在一定的衬底或电极-衬底（包括 IC 电路）表面、在铁电薄膜的外表面，再制备电极或其他类型的薄膜。可以说，功能薄膜异质结构是制备功能薄膜器件的核心问题，对这类异质结构的制备及对异质结构物理性质的了解，是提高功能薄膜器件性能及开发新器件的关键。

在功能薄膜异质结构研究中，制备全钙钛矿的异质结构，如利用钙钛矿结构的铁电薄膜（如 PZT 铁电薄膜）与同样具有钙钛矿结构的金属氧化物薄膜（如钇钡铜氧，YBCO、镧钙锰氧，LCMO）制备异质结构，是研究的一大热点，并孕育着重大突破。例如，有人制备了 PZT-LCMO 异质结构，并由此制备出钙钛矿结构的铁电场效应管。而且，由于 LCMO 还具有特大的磁阻效应，可望利用这种异质结构发展新的器件。全钙钛矿型的铁电-高温超导结构的研究结果表明，利用这种异质结构可以发展出低损耗、可调谐的微波元件，在谐振器、滤波器、延迟线、高容量动态随机存储器等方面有重要应用，已成为当前研究的热点。

6　功能薄膜制备技术发展趋势

薄膜，特别是功能薄膜性能的优劣在很大程度上取决于薄膜制备技术。关于薄膜制备设备与技术，在很多专著与手册中，均可查出，在本篇第 1 章和第 2 章中针对在功能薄膜制备上应用最广泛的各类 PVD 和 CVD 方法已作过较为详细的介绍，这里不再赘述。本节仅对近年来功能薄膜制备与表征科学技术的若干新发展作一概括介绍。

6.1　功能薄膜制备技术的发展

功能薄膜制备技术发展的总趋势，一是将已较成熟的半导体薄膜技术引入到其他功能薄膜制备之中；二是针对特殊的功能薄膜材料，探索新的制备机理，研制新的制备装置，开发新的制备技术。

（1）脉冲激光沉积（PLD）技术进展

脉冲激光沉积（Pulsed Laser Deposition，PLD）是 20 世纪 80 年代后期发展起来的新型的薄膜制备技术，典型的 PLD 装置如图 11.4-3 所示。一束强激光经透镜聚焦后投射到靶上，靶就会被激光所加热、熔化、气化直至变为等离子体，等离子体（通常是在气氛气体中）从靶向衬底传输，输运到衬底上的烧蚀物在衬底上凝聚、成核，形成一层薄膜。因此，整个 PLD 过程可以分为三个阶段：①激光与靶作用阶段，②烧蚀物（在气氛气体中）的传输阶段，以及③到达衬底烧蚀物在衬底上的成膜阶段。前两个阶段是 PLD 更为本质的过程，第三个阶段更侧重于一般的薄膜生长行为。在沉积的过程中，通常在真空腔中充入一定压强的某种气体，如沉积氧化物时总是充入氧气，以改善薄膜的性能。

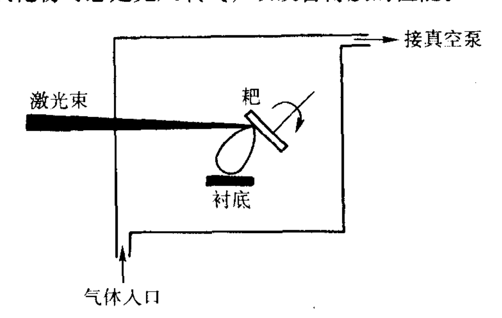


图 11.4-3　典型的 PLD 装置示意图

大量的事实表明，对范围广泛的材料，可调节实验条件使薄膜的化学成分与靶的化学成分一致。制得某一特定成分的靶就能获得与之成分基本相同的薄膜，而靶的制备已是陶瓷科学中的成熟技术。正是这一点使 PLD 成为制备具复杂组分的薄膜材料的重要手段。PLD 在制备以钇钡铜氧为代表的多元氧化物高温超导体薄膜方面获得巨大成功。现在，PLD 技术已被用于制备日益重要的微电子和光电子用多元氧化物薄膜及其异质结构，也被用于制备氮化物、碳化物，硅化物以及各种有机物，甚至用于制备有机－无机复合材料薄膜等广泛领域；PLD 在制备一些难以合成的材料，如金刚石、立方氮化碳薄膜方面也取得了很大进展；PLD 还扩展到制备纳米颗粒等他领域。

同其他制膜技术相比，PLD 具有如下优点：靶膜成分一致，生长过程中可原位引人多种气体，烧蚀物能量高，容易制备多层膜和异质结，工艺简单，灵活性大，可制备薄膜种类多，可用激光对薄膜进行各种处理等。PLD 的主要缺点是：在薄膜中及薄膜表面存在微米-亚微米尺度的颗粒物，所制备薄膜的面积较小，以及对某些材料靶膜成分并不一致。

为了克服 PLD 的缺点，近年人们通过多种改进技术，如设置偏置电压，在靶与衬底间安置网罩（以阻挡落在衬底上的大的颗粒物）等，使 PLD 技术日臻完善。

PLD 在本质上可以归为 PVD 的范畴，由于在高能激光束烧蚀靶材料时形成的羽烟（plume）实际上已是一种高密度等离子体，因此 PLD 具有离子镀的某些特征。高能激光束也可用作化学气相沉积的激发源，使化学前驱体在衬底表面分解或在衬底引发所需要的化学反应，以激光束为激发源的化学气相沉积方法称为激光辅助 CVD（LACVD）。依据产生沉积的机制的不同 LACVD 又可细分为光热解 CVD（Laser CVD）和光化学 CVD（Photo CVD）。

高能激光束已经成为现代材料制备的一个极其重要的技术手段。在本篇第 3 章中也曾多次简略介绍。

（2）激光分子束外延（L-MBE）

激光分子束外延（Laser MBE）是近年来发展起来的一项新的薄膜制备技术，它是将传统分子束外延（Molecular Beam Epitaxy，MBE）的超高真空、原位监测的优点和脉冲激光沉积（PLD）的易于控制化学成分、使用范围广等优点结合起来发展出的一种新技术。该技术在生长和探索人工控制多层薄膜的新材料方面具有独到之处。

图 11.4-4 是我国科技工作者设计，在国内首次建立的 L-MBE 装置示意图。在该装置中配有两个真空室，一个是进样室，真空度达 1.33×10^{-5} Pa，一个是薄膜生长室，极限真空为 1.33×10^{-8} Pa。系统配备有反射式高能电子衍射仪（RHEED）、四极质谱仪（QMS）、石英晶体原位膜厚监测等。四个同样大小的靶安装在可公转和自转的靶托上，激光光束经过反射聚焦后通过石英窗口打在靶面上，反射镜由计算机控制进行转动以便光束在靶面上实现二维扫描。样品架可实现三维移动和转动。样品可准确定位，便于薄膜生长过程中 RHEED 的原位监测。此外还建立了 RHEED 图像和 RHEED 强度振荡曲线数据采集和处理系统，可以实时监测和记录生长过程，RHEED 的衍射像及 RHEED 的强度振荡曲线。利用该装置已经进行了铁电薄膜、超导薄膜、铁电-超导双层膜以及 STO-BTO 超晶格的研制工作，得到了性能优异的超晶格薄膜和层状多层膜，从而显示了 L-MBE 层状生长模式的优越性。

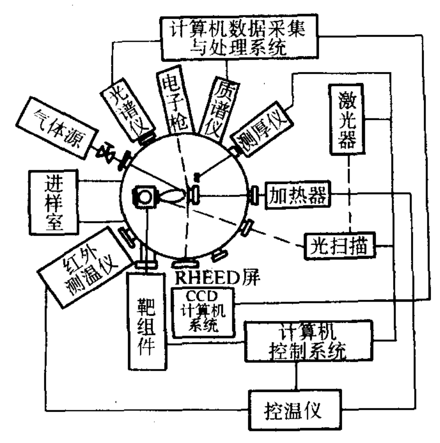


图 11.4-4 L-MBE 装置示意图

（3）功能薄膜制备设备发展趋势

功能薄膜制备设备的一个发展趋势是多功能化。例如，将离子镀和等离子体基离子注入（全方位注人）结合；多弧离子镀和磁控溅射结合；离子束溅射和离子束混合结合；多靶多离子束溅射；磁控溅射、射频溅射和电子束蒸镀结合等等，以及在磁场、电场（偏压）或激光辅助下沉积等等。这些设备多数是为了满足研究工作的需求，种类繁多，且不少是厂家应研究者的要求专门研制的。

另一个发展趋势的大型化和专业化，如各种工业化的半导体镀膜设备、专用幕墙玻璃生产线、太阳能电池镀膜生产线等等。

计算机控制、自动化和智能化也是薄膜制备设备的发展方向。

此外，基于新的原理，或满足特定新型薄膜材料研究的新型薄膜制备设备仍在不断涌现。

6.2 功能薄膜表征技术的发展

功能薄膜科学技术及其在工程应用上的发展，与薄膜制备科学技术和薄膜表征科学技术的发展紧相关。在各种表征技术中，组织结构、表面形貌和薄膜成分分析是最重要的通用性表征技术。功能薄膜的性能表征则没有统一的技术和标准，针对不同的应用背景可能采用很不相同的性能表征技术。

众所周知，材料科学与工程包含四大要素，即合成与制备过程、组成与结构、性质、使用性能。这四大要素是彼此相关的，对所有材料都是如此，无一例外。对功能薄膜来讲，包括如本篇介绍的物理气相沉积和化学气相沉积在内的各种合成与制备过程，对功能薄膜的组成与结构往往产生决定性影响，而功能薄膜的性质，如薄膜对电、磁、光、热、机械载荷、环境气氛等的反应，又主要决定于薄膜的成分与结构。因此，对功能薄膜成分与结构的分析表征，就显得特别重要，其表征的结果既是改进和完善功能薄膜合成与制备过程的重要依据，又可用于判定功能薄膜本身的质量，预测功能薄膜的性质，以及在各种不同的使用条件下表现出来的行为（即使用性能）。例如，利用低压气相沉积法制备金刚石薄膜，开创了金刚石薄膜涂覆技术的新纪元。这种技术与超高压高温技术合成金刚石的不同之处在于金刚石是处于亚稳态条件下合成的，因此可能同时伴随着非金刚石碳的析出，导致金刚石薄膜质量下降，这就需要对薄膜的相组成和结构有清楚的了解。于是，人们采用 X 射线衍射或电子衍射，喇曼散射技术来确定金刚石薄膜中碳原子的排列方式。其检测结果既为改进和完善金刚石薄膜的低压气相沉积工艺参数提供重要依据，又能预测所制备的金刚石薄膜的性能。

由于功能薄膜多种多样，相关的成分与结构表征技术也种类众多。当前广泛采用的一些技术，对功能薄膜的成分分析、表面电子态分析、结构分析和形貌观察（统称为显微组织分析表征）的一些方法，需要更深入了解请参阅有关专著。

6.3 功能薄膜材料制备过程诊断和原位实时监控

功能薄膜，特别是层状外延薄膜，在其生长过程中进行原位实时监控具有重要意义。从表面工程设计和应用角度看，这样的监控有利于改进和完善功能薄膜制备工艺，极大地提高产品率，从而有利于规模生产，大幅度降低成本；从基础研究看，这样的监控有利于获得功能薄膜生长过程的实时信息。例如，通过原位实时监控，可以知道薄膜生长中新层是如何开始的，下一层是如何覆盖的，这样可以研究不同功能薄膜的成膜机理，并可望获得表面属原子级光滑、厚度可精确控制的功能薄膜。

目前用于功能薄膜生长原位实时监控的主要是反射式高能电子衍射仪（RHEED）。RHEED 的衍射条纹直接反映了薄膜的外延是否是良好的二维层状生长，而且可精确给出外延生长的原胞层数。不过，RHEED 对测量环境要求甚高，一般需工作在超高真空状态，且易受电磁干扰，故其应用范围大受限制。目前 RHEED 主要用于分子束外延（MBE）等少数超高真空型薄膜制备装置上。近年来，利用光学法进行功能薄膜生长的原位实时监控有了很大发展，其表面灵敏度不断提高，甚至可达到表面 0.01 单层的灵敏度。相对于 RHEED 而言，光学法具有如下优点：对真空没有要求，适用于各种气压条件；抗电磁干扰能力强；测量不接触样品，因而该法属无损原位实时监控。具有代表性的光学法有：①光反射差谱/光反射各异向性谱（RDS/RAS），主要用于监控薄膜生长过程中的化学比及表面化学态；②P 偏振反射谱（PRS），主要用于膜厚监控；③表面光吸收谱（SPA），主要用于交替层监控；④椭偏仪（SE），主要用于薄膜厚度和介电函数的实时原位监测，也可用于原位监测薄膜生长过程中生长层表面的温度和薄膜生长速率。从已经取得的研究进展看，光学法可望发展成为一类灵敏度高的、在薄膜生长原位实时监控中获广泛应用的新方法，而且，该法还可用于其他表面工程技术，如表面热处理、透明液体环境下的表面反应等过程。

为了将原位监控的结果适时地反馈控制薄膜生长，需要对薄膜生长环境和工艺澄数进行诊断和测量。在本篇第 2 章 4.3 小节中对 CVD 过程中的温度、气相化学成分和气体流动过程的诊断和参数测试进行了较为详尽的讨论。因此不再赘述。



7 快速原型化

快速原型化（rapid prototyping）是20世纪90年代出现的一个新的概念和新的学科方向。提出这一概念的驱动力来源于企业对于尽可能缩短新产品研制周期和尽可能降低研制和生产成本的迫切需求。

最初的设想是通过Rapid Prototyping来弥补CAD（计算机辅助设计）和CAM（计算机辅助制造）之间的间隙（gap）。采用Papid Prototyping技术的目的就是要在最短的时间和最低的成本条件下完成新产品或新的零部件的原型件（prototype）的制作，迅速地测试原型件的功能是否满足设计要求，并灵活地对设计进行修改，从而大大缩短新产品或新零部件研制周期和成本。近年来发展起来用于prototyping的技术包括：三维立体光刻（stereolithography），选择性激光烧结（Selective Laser Sintering，SLS），熔凝沉积制造（Fused Deposition Manufacturing，MDM），逐层堆积制造（Laminated Object Manufacturing，LOM）和三维印刷（Threee Dimentional Printing，3-D Pringting）。这些技术能够直接从CAD的数据库产生零部件的三维的真实物理模型（Prototype），它们的一个共同特点是采用一层一层地添加材料的方法制造所需要的原型件，而不是通过去除多余材料的机加工方法。这样就把三维立体零部件的制作简化为二维的逐层材料堆积，从而可以直接从计算机模型制造出零部件。本篇所讨论的CVD和PVD技术，也可用于快速原型化。

Rapid Prototyping的概念早已用于新型功能薄膜材料的研发。这是因为绝大多数功能薄膜材料的使用价值都体现在相应的器件的研发和所研发器件的性能。因此，功能薄膜材料研究和器件研发从来就是密不可分的，是和快速原型化的概念完全吻合的。近年来，随着技术进步的加速，功能薄膜材料对快速原型化的需求也日益明确和迅速增加。例如，MEMs（微机电系统）的研发，就需要不仅对MEMs元器件，而且需要从系统的层面进行快速原型化。

特别需要指出的微电子和光电子产业，快速原型化已经成为他们应付日益激烈的新产品竞争的有效武器。一个新型芯片（拇指盖大小）可能包含数以百万计的元器件和无数的互联引线和接头，从设计到原型器件的制作直至芯片的投产所需要的研发周期和研发费用是决定胜败的关键。在制作原型芯片时需要进行数以百计的工艺步骤，其中大量工艺步骤需要采用本篇介绍的PVD和CVD。其中任何一个工艺环节产生的缺陷，任何一个元件或连线与接头出现问题都会影响整个芯片的性能，甚至使芯片不能正常工作。而适时诊断和修复原型芯片的缺陷对缩短芯片的研制周期极为重要。近年来出现的聚焦离子束（Focused Ion Beam，FIB）系统发挥了巨大作用。

聚焦离子束是利用激发出的镓离子流经由静电透镜（electrostatic lens）光学系统聚焦而产生的，采用聚焦离子束可以进行线宽仅为10 nm左右的表面微加工（花样化），也可利用二次离子质谱（SIMS）成像和进行微区成分分析，利用通道衬度（channelling contrast）分析晶粒尺寸和取向分布，还可采用直接写入技术沉积金属或氧化物。采用聚焦离子束作原型芯片故障分析时可在有需要的地方挖出精密切面并且获得其剖面影像，另外亦可制做SEM或TEM之精密定点试片。微线路分析可在半导体芯片上任意位置镀出探针垫（probe pad）并能随意连接或切断金属线。因此可隔离问题线路或组件，也可在复杂的线路中任意选取指定位置的线路或组件进行分析。在以往没有FIB时，此项工程是非常困难并且耗费时程，因此FIB可大大缩短产品设计至上市的时间，此点对产品周期极短的微电子产品是重要的。由于IC线路愈来愈复杂、层次更多，而且平坦化更佳，已不易从表面看出线路的图形，故目前已发展出计算机导航系统，可将IC的设计图直接与FIB影像做对比重迭，找出目标的位置。采用FIB可将故障或错误之金属线做切断、连接或跳线（jumper）处理，或是对线路内之电容或电阻做整修，目前最新发展则可在生产在线（in-line）做实时（real-time）修理。FIB的图像分辨能力不断进步，目前最新的镓液态金属离子枪的解像能力已达5 nm。下一代高解像能离子源包括新式的气体场离子化源（Gas Field Ionization Source，CFIS），它可以将氢、氦、氖、氩或氧等气体离子化并聚集。它的辉度可达目前液态金属离子源的100倍，所以允许离子光学系统将之聚集，达到传统SEM之解像能力。

除用作半导体工业的快速原型化和故障诊断和维修外，FIB在新型微电子和光电子薄膜材料与器件，特别是纳米材料和器件的研究中应用越来越广泛。

编写：吕反修（北京科技大学）

第 5 章　气相沉积技术选用原则及应用实例

1　薄膜气相沉积技术的选用原则

在以上各章中，我们对多种主要的薄膜气相沉积技术进行了介绍。在本章中，将首先围绕上述介绍过的薄膜沉积技术进行简要的对比，从而使读者对各种薄膜沉积技术有一总体的了解。在此基础上，将简要地讨论在选用各种薄膜沉积技术时需要考虑的一般原则。

1.1　薄膜制备技术的分类

对薄膜制备技术可以依据不同的方法进行不同的分类，但每种分类方法都会遇到两个问题，即第一，不同种类的技术之间或多或少地总会存在着相互重叠的现象；第二，薄膜制备技术的领域不仅极其广泛，而且多数都还处在高速的发展之中。因而，并不存在一种绝对完善的薄膜制备技术的分类方法。

一种较为有用的薄膜制备技术的分类方法是从材料制备技术的特点出发，考察每种技术实施过程中物质的形成和转移过程。在此基础上，可将各种薄膜的制备方法分为表 11.5-1 所示的四个大类。显然，在表 11.5-1 中所列举的各种技术之中，绝大多数技术已经远远超出了本章所介绍过的气相方法薄膜沉积技术的范畴。关于薄膜材料（涂层）制备技术还有其他一些分类方法，读者可参阅本篇有关章节及本章所附有关参考文献。

表 11.5-1　薄膜及表面涂层和处理技术的分类

类别	方法	技术
以原子、分子机制沉积薄膜的方法	电化学的方法	电镀 化学镀 熔盐镀 化学置换（chemical replacement）
	在高真空中实施的方法	真空蒸镀 离子束沉积 分子束外延
	借助等离子体技术的方法	溅射法 活化反应蒸镀 等离子体聚合 离子镀
	利用化学气相过程的方法（CVD）	热化学气相沉积 等离子体辅助化学气相沉积 喷涂热解法等
	液相外延的方法	液相外延法
以物质颗粒机制沉积薄膜的方法	热喷涂	等离子体喷涂 D-枪喷涂 火焰喷涂
	颗粒熔融法	搪瓷烧制 电泳（electrophoresis）
	冲击镀膜法（impact plating）	
整体涂布薄膜的方法	湿法	涂料涂覆 浸没涂覆
	静电喷涂	印制涂覆 甩涂
	包覆法（cladding）	爆炸法 滚压法
材料表面改性的方法	熔敷方法	激光表面熔敷 等离子体表面熔敷 自蔓延涂覆
	化学转化法（chemical conversion）	阳极氧化 熔盐渗
	液体或气体化学渗技术	高温渗 等离子体辅助渗
	浸析（leaching）	
	机械法	喷丸技术
	离子注入技术	

本篇讨论的气相沉积（包括 PVD 和 CVD）仅仅只是表 11.5-1 中的一部分，其更详细的分类可见图 11.5-1 和图 11.5-2。同样，图示的分类也不是绝对完善的，新的兼具多种类型特征的镀膜方法仍然在不断出现，本篇没有，也不可能完全包括 PVD 和 CVD 所有的内容。

- 物理气相沉积 PVD (Physical Vapour Deposition)
  - 蒸发物理气相沉积 E－PVD (Evaporative PVD)
    - 电阻蒸发物理气相沉积（Resistive PVD）
    - 感应蒸发物理气相沉积（Inductive PVD）
    - 激光蒸发物理气相沉积 (Laser PVD)
    - 电子束蒸发物理气相沉积 (Electron Beam Gun PVD)
      - 空心阴极电子束蒸发物理气相沉积 (Hollow Cathode EB-PVD)
      - 灯丝电子束物理气相沉积 (Filament EB-PVD)
        - 自加速灯丝电子束蒸发物理气相沉积 (Self Accelerated EB-PVD)
        - 工作加速电子束蒸发物理气相沉积 (Work Accelerated EB-PVD)
    - 电弧蒸发物理气相沉积 (Arc PVD)
  - 溅射物理气相沉积 S－PVD (Sputtering PVD)
    - 双极溅射物理气相沉积（Diode Sputtering PVD）
    - 磁控溅射物理气相沉积（Magnetron Sputtering PVD）
    - 离子束溅射物理气相沉积（Ion Beam Sputtering PVD）
    - 三极溅射物理气相沉积（Triode Sputtering PVD）
  - 离子镀物理气相沉积 (Ion Plating PAPVD)
    - 直流二极等离子辅助物理气相沉积（DC Diode PAPVD）
    - 三极-活性反应蒸发-带偏压活性反应蒸发-热离子辅助三极离子镀 (Triode PAPVD-ARE PAPVD-BARE PAPVD-Thermionically Assisted Triode PAPVD)
    - 射频离子镀（RF PAPVD）(Ion Vapour Deposition)
    - 脉冲等离子体离子镀（Pulsed Plasma）
    - 离子束辅助-双束溅射-离化团束离子镀 (Ion Beam Assisted Coating PAPVD-Dual Beam Sputtering PAPVD-Ionised Cluster Beam PAPVD)

图 11.5-1　物理气相沉积（PVD）的分类

- 化学气相沉积 CVD (Chemical Vapour Deposition)
  - 常压化学气相沉积 (Normal Pressure CVD)
  - 低压化学气相沉积— (Low Pressure CVD)
    - 低压化学气相沉积
    - 原子层外延化学气相沉积 (Atomic Layer Epitaxy CVD)
    - 等离子辅助化学气相沉积— (Plasma-Assisted CVD)
      - 直流等离子化学气相沉积 (Direct Current Plasma CVD)
      - 直流电弧等离子体喷射 (DC Arc Plasma Jet CVD)
      - 射频等离子化学气相沉积 (Radio Frequency
      - 微波等离子化学气相沉积 (Microwave Plasma CVD)
      - 电子辅助化学气相沉积 (Electron Assisted CVD)
      - 电子回旋共振（ECR）CVD (Electron Cycrotron Resonance CVD)
  - 激光辅助化学气相沉积 (Laser-Assisted CVD)
  - 金属有机化合物化学气相沉积 (Metal-Organic CVD)
  - 气溶胶辅助 CVD (Aerosol-Assisted CVD)
  - 电化学气相沉积 (Electrochemical Vapour Deposition（EVD）)
  - 化学气相渗透（CVI）(Chemical Vapour Infiltration)

图 11.5-2　化学气相沉积（CVD）的分类



1.2　薄膜材料的应用领域

自 20 世纪中期以来的半个世纪的时间里，薄膜材料科学与技术取得了长足的进展，而且正在占据越来越重要的地位。显然，由于薄膜材料涉及的领域极为广泛，涉及几乎所有的科学技术领域和工业部门，因而想很全面地概括出整个薄膜材料的应用领域的想法显然是不现实的。薄膜材料的一些典型的应用领域见表 11.5-2。

表 11.5-2　薄膜材料的性质及典型应用

材料性质	薄膜应用
光学性质	反射涂层和减反涂层 光吸收涂层 干涉滤色镜 装饰性涂层 光记录介质 集成光波导 集成电路光刻掩膜
电学性质	绝缘薄膜 导电薄膜 半导体器件 光电转换器件 压电器件和信息存储单元 超导电器件 电子发射阴极和显示器件
磁学性质	磁记录介质 磁传感器件
化学性质	扩散阻挡层 防氧化或防腐蚀涂层 生物材料相容性涂层 化学催化涂层 气体或液体传感器 真空包装涂层
力学性质	耐磨和抗冲刷涂层 润滑涂层 声表面波器件 显微机械
热学性质	热防护涂层 热敏感元件 光电器件热沉

1.3　薄膜制备技术的选用原则

薄膜材料的用途和种类之多决定了薄膜制备技术的多样性。而且，即使是对于同一种类的薄膜材料来讲，也可能存在着多种不同的、但同样适用的制备方法。因此，只能根据具体的应用要求来进行选择。由于薄膜制备技术的多样性，因此往往只能依据一些比较笼统的但普遍接受的原则，综合技术经济性指标和环境、资源等因素综合加以考虑。

对于功能薄膜材料，最终的目标是实现其希望的功能，而在绝大多数情况下，希望的功能性质只能通过器件来体现。因此功能薄膜的选择（设计）应该从器件设计开始。图 11.5-3 示意性地说明了功能薄膜材料选用的总体原则。其他非功能性薄膜材料（涂层）的选用原则与功能薄膜材料并无本质上的区别，同样需要从应用要求出发进行选择。虽然并不要求像功能薄膜材料那样必须作出器件，但在绝大多数情况下都要求对指定零部件（元件）的良好覆盖和附着，并保证提供所需要的性能。

在图 11.5-3 所示的功能薄膜材料选用原则（对非功能性薄膜也同样适用）的各个环节中，一旦确定了薄膜材料的种类，接下来就需要选择制备选定薄膜材料的工艺和制定薄膜材料组织结构的控制方法。鉴于薄膜制备技术的多样性，建议在作出决定前首先综合考虑下列问题：

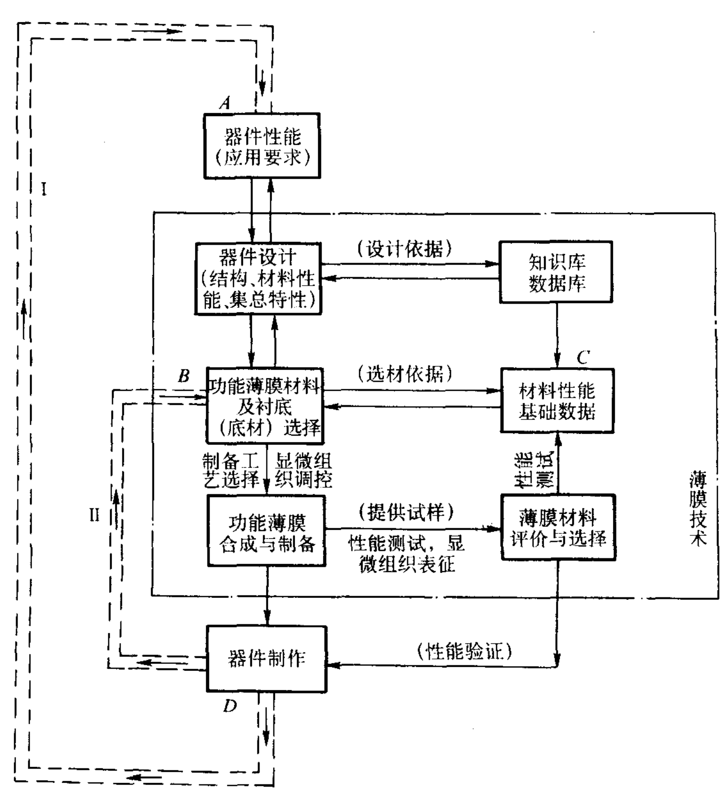


图 11.5-3　功能薄膜材料选用原则



1）需要制备的材料的种类；

2）所需的薄膜沉积速率；

3）基底材料所限定的条件，如薄膜允许的沉积温度，薄膜与基底的相容性，基底材料与薄膜制备过程的相容性等；

4）所需达到的薄膜对基底的附着能力；

5）需要保证的薄膜对于复杂形状基底的涂覆能力；

6）薄膜制备所采用的原料纯度以及所导致的薄膜纯度；

7）薄膜需要达到的致密度；

8）大面积薄膜制备所需要的设备能力；

9）薄膜制备的成本；

10）薄膜制备技术对环境可能造成的污染问题；

11）薄膜制备技术中的原料种类及其来源问题。

薄膜沉积工艺的选择可结合对上述问题的综合分析，参照表 11.5-3 进行，表中对比了各种不同的薄膜气相沉积技术。为了与其他类似的薄膜制备技术进行比较，在表中还特意选择了最为相近的两种薄膜制备方法，即电镀法和热喷涂法进行了比较。

表 11.5-3　各种薄膜气相沉积技术的特点对比

项　　目	真空蒸镀	溅射法	离子镀	化学气相沉积	电　　镀	热喷涂
沉积物质产生机制	热蒸发	离子动量转移	热蒸发	化学反应	液体中的电极反应	火焰或等离子体携带的物质颗粒
薄膜沉积机制	原子（及离子）	原子（及离子）	离子和原子	原子及原子团	离子	物质颗粒
薄膜沉积速率	较高（可达 75 μm/min）	较低（如对于 Cu，可达 1 μm/min）	很高（可达 25 μm/min）	中等（20 ~ 250 nm/min）	依工艺条件而定，较低至较高	很高
薄膜对于复杂形状基底的涂覆能力	差	好于蒸镀法	好于溅射法	好	好	差
制备金属薄膜的能力	好	可以，纯度一般	好	较好	有限的几种金属	可以
制备合金薄膜的能力	可以，但需采取特殊措施	好	可以，但需采取措施	可以	极为有限	可以
制备化合物薄膜的能力	可以，有时需采取措施	可以	可以	可以	不可以	可以
沉积粒子的能量	低（0.1 ~ 0.5 eV/原子）	可较高（1 ~ 100 eV/离子）	可较高（1 ~ 100 eV/离子）	在等离子体辅助的情况下较高	可较高	可较高
离子轰击基底的可能性	不普遍采用	可以采用	是	可以采用	没有	可以
薄膜与基底间界面元素的扩散	较少	是	是	是	没有	有限
薄膜低温沉积的可能性	可以	可以	较为有限	不可以，在等离子体辅助的情况下有限	可以	有限
大面积沉积的可能性	可以，但需措施保证均匀性	可以	可以，但需措施保证均匀性	可以，但在等离子体辅助的情况下困难	复杂较为形状困难	采取顺序涂覆的方法
薄膜附着力的优劣	一般	较好	好	以具体情况而定	好	较好
薄膜纯度	很好	较好	较好	好	一般	—
设备复杂性	简单，但大面积时复杂	较为简单	较为复杂	简单，但在等离子体辅助的情况下很复杂	简单	较复杂
可达到的薄膜致密度	薄膜密度依材料而变化	密度较高	密度高	密度较高	密度较高	密度中等
薄膜的制备成本	较低	较低	稍高	低	很低	较高
原材料种类	纯固态物质	大面积固体靶	纯固态物质或适当面积的金属靶	特定种类的气态物质	金属盐类	物质粉末、线材等
对环境产生的污染	无	无	无	依原材料而变	较严重	噪声污染



2　薄膜沉积技术应用实例

2.1　薄膜沉积技术在半导体工业中的应用

气相沉积技术是现代半导体技术的基础。本章将首先以气相沉积技术在半导体技术中的应用为例，简要说明薄膜沉积技术在半导体工业中的应用。

1959年美国得克萨斯州Texas仪器公司首次将几个器件置于一个芯片上面，开创了集成电路时代。此后集成电路的集成度不断增加，并于20世纪80年代进入了超大规模集成电路（ULSI）时代，在一个芯片上集成超过百万个元器件早已不是什么难事。摩尔定律在今天仍然还没有失效，曾几何时，ULSI的线宽就从5 μm降至1 μm以下，在当今的市场上，0.9 μm线宽，时钟频率超过3 GHz的CPU芯片也已问世。在过去的20余年间，CPU芯片的性能提高了上百倍，而单位字节信息的成本却下降了约3个数量级。与此同时，半导体技术的巨大进展导致了制备和加工工艺的极端复杂性和对新材料和新工艺的不断追求。

上述成就的取得与本篇各章中讨论的气相沉积技术，如蒸发、溅射、以及CVD的进展直接相关。半导体集成电路生产工艺十分复杂而冗长，例如在1997年进入市场的64 Mb DRAM的制作就需要340个工艺步骤。目前在单片集成电路（IC）、专用集成电路（ASICs）、主动器件、晶体管、二极管、被动器件和网络、混合集成电路、光电子器件、能量转换器件，以及微波器件的制作中都离不开PVD和CVD技术。关于半导体工艺和理论的详细内容可参见材料工程大典第10卷（信息材料工程），及相关的专著。下面仅就半导体工艺中与气相沉积技术相关的内容举例进行简要介绍。

（1）半导体材料

常见的半导体材料包括元素半导体：硅、锗、金刚石；和化合物半导体：Ⅲ－Ⅴ族和Ⅱ－Ⅵ族化合物及β-SiC等。

1）硅　硅是半导体工业中用量最大的元素半导体材料，是现代半导体技术的基础。硅集成电路的生产工艺以硅片作为衬底材料。随着ULSI集成度的增加，硅片的尺寸也随之增加，目前的主流技术已经采用直径12 in（ϕ300 mm）的硅片，而且还有可能继续增加。硅片是从相应尺寸的单晶硅棒上切割，抛光的。在工业上采用极其纯净的电子级（ESG）硅作为原料拉制所需的大尺寸单晶硅棒，而电子级硅则是采用CVD的方法生产的。

外延是半导体生产中最重要的工艺环节之一。目前应用的外延技术有：分子束外延（MBE）技术和气相外延技术（VPE）。在本篇第1章我们已经对分子束外延进行了简要介绍。分子束外延本质上是一种PVD工艺（蒸发镀膜法），其特点是具有极佳的外延层质量和可控制性，但由于需要在超高真空环境下工作及采用各种表面分析仪器，设备相当复杂，价格昂贵。硅的CVD气相外延技术研发的最初目的是为了改善分立双极晶体管的性能。现在广泛用于场效应晶体管（FET）、动态随机存储器和其他集成电路的制作。在本篇第2章中已经对硅的气相外延技术所依据的化学反应作过简要介绍。从工艺上讲，最初采用了常压CVD技术（APCVD），但已逐渐为低压CVD技术（LPCVD）所代替，尽管后者所用的设备更复杂，成本更高。这是因为LPCVD能够获得质量更高的外延薄膜，可减小自动掺杂效应和花样漂移。最近，一种新的气相外延技术－原子层外延技术（ALE）得到越来越广泛的重视。这种技术采用反应气体顺序饱和衬底表面吸附的方法控制在衬底表面发生的化学反应，实现单原子层外延生长，因此具有和分子束外延（MBE）一样好的可控制性。ALE可以在真空、低压、甚至在常压下进行，不需要像MBE那样极其昂贵的设备，设备简单，成本低廉。同时具有比MBE更好的台阶覆盖性和保形沉积性能。目前ALE已经具备工业化的条件。本篇第2章已经对此进行过简略介绍。

为了获得要求的半导体性质，外延薄膜通常还需要进行掺杂。常用的掺杂元素是硼、砷、或磷。掺杂可以通过离子注入和扩散工艺进行，也可以在外延薄膜的化学气相沉积过程中引入欲掺杂的氢化物：砷烷、二硼烷、和磷烷进行。磷的掺入可减小膜的内应力、增加抵抗水气的抗力，并被用作碱金属（如钠）的去除剂。硼的掺杂可降低刻蚀速率，并改善台阶覆盖性。这些元素的化学气相沉积已在本篇第二章介绍。化学气相沉积掺杂正在逐渐代替扩散掺杂或离子注入掺杂。

2）多晶硅　和单晶硅一样，多晶硅也广泛用于集成电路的制作。在半导体工艺中多晶硅是用CVD工艺沉积的，多晶硅的掺杂方式和外延的单晶硅相同。多晶硅在半导体技术中用作MOS器件门电极的高阻值电阻，以保证良好的欧姆接触、形成浅异质结的扩散源、以及双异质结技术的发射极。

3）Ⅲ-Ⅴ族和Ⅱ-Ⅵ族化合物半导体薄膜　Ⅲ-Ⅴ族和Ⅱ-Ⅵ族化合物半导体薄膜材料大都用于光电子器件的制作，这是因为这些化合物半导体薄膜材料具有很好的光电子性能。一般地讲，硅不是一个理想的光电子材料，因为硅在热辐射区域而不是在光辐射区域发射和吸收辐射。

在Ⅲ-Ⅴ族和Ⅱ-Ⅵ族化合物半导体中GaAs是应用最为广泛的材料，是除硅之外最为重要的半导体材料。与硅相比，GaAs具有如下一些优点：

① 可用于高速率、高功率器件制作；

② 具有较高的工作温度；

③ 具有光发射能力，并能在同一块芯片上联合处理电子和光子信号；

④ 容易和其他Ⅲ-Ⅴ族化合物合金化；

⑤ 具有高频特性（可在射频（RF）和微波（MW）波段工作）。

但是，GaAS的应用规模并不很大，其原因是成本太高（超过硅的10倍）、晶片尺寸太小（只有硅晶片的1/3）、以及强度较低。

Ⅲ-Ⅴ族和Ⅱ-Ⅵ族化合物半导体薄膜材料种类繁多，包括二元、三元和四元的化合物系列，这些化合物系列的一个重要的特点是组元的化学成分可以在很宽的范围内连续调整（可裁剪），以获得需要的半导体性质（带隙宽度、迁移率、光学特性等等）。

采用MBE，MOCVD，LPE（liquid phase epitaxy，液相外延）等方法都可以制备Ⅲ-Ⅴ族和Ⅱ-Ⅵ族化合物半导体薄膜。这些制备方法的特点和外延膜质量的对比请参见本篇第2章4.3和5.4节。但目前MOCVD是占统治地位的制备技术。此外，近年来出现的原子层外延（ALE）技术也开始在此领域崭露头角，显示了不同于MBE和MOCVD的明显优越性（详见本篇第2章4.5节）。

（2）导电金属层和层间互联

晶体管的开关速度受到电子跨越器件宽度（场效应晶体管（FET）的“门”或双极晶体管的“基座”）所需时间的限制。因此，除平行于表面的连接外，跨越厚度方向的连接将大大减少开关时间。这种概念导致了半导体器件的三维结构设计，如图11.5-4。图中LOCO是局部氧化层，TEOS（三乙基正硅酸盐）是一种低介电常数薄膜层，金属导电层（电极引线）为铝或铝硅合金，在铝层的上下表面均以Ti/TiN为扩散阻挡层，SOG是一种旋涂玻璃平整化层，同时也起到绝缘层的作用。金属导电层之间的互联依靠层间的小孔灌注或沉积金属来实现。填满金属的小孔将器件硅半导体区域和第一



层金属导电层连接起来，然后通过导孔和第二、第三层金属导电层相连。

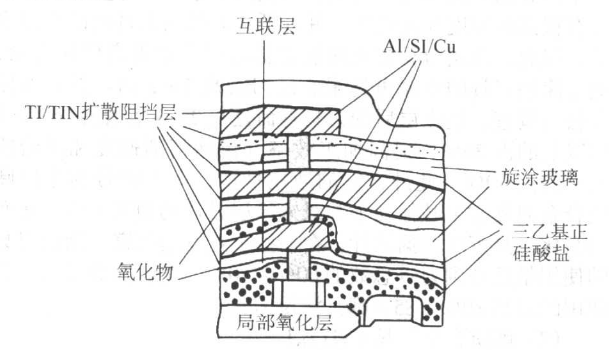


图 11.5-4　采用旋涂玻璃平整化工艺和 Ti/TiN 扩散阻挡层的 0.5 μm 三层布线集成电路器件设计

半导体器件的金属互联是半导体器件加工中最具挑战性的难题之一。作为层间互联的小孔直径很小，长径比很大。图 11.5.4 所示的 0.5 μm 器件，金属互联小孔的直径仅为 0.25 μm，必须完全用扩散阻挡层（如 TiN）和金属导体（如钨）填充。填充互联结点的能力是选择薄膜沉积工艺的主要考虑因素。

1）台阶覆盖性和保形性　在选择导体材料和沉积工艺时首先要考虑的是获得厚度均匀平整覆盖半导体器件选定区域（保形性）和填充开孔（台阶覆盖性）的能力。超大规模 IC 设计在第一层连接源（source）和漏（drain）的金属互联接触孔就可能超过百万。必须避免在互联孔底部形成薄层和在顶部悬挂（钥匙孔）的现象，如图 11.5-5。



图 11.5-5　非保形沉积涂层形成的钥匙孔

互联孔的长细比较大（一般情况下孔的直径小于 0.25 μm，深度大于 2 μm），在沉积扩散阻挡层之后，必须用高导电性金属（一般用铝或钨）完全填充，以提供低电阻的层间互联接头。尽管采用 PVD 和 CVD 都可以制作互联接头，但 CVD 工艺比 PVD（溅射和其他 PVD 方法）能够提供更好的保形性和台阶覆盖性。典型的互联接头用 MOCVD 沉积的 TiN 作为扩散阻挡层，在 260℃的低温下用 CVD 工艺沉积低电阻率（$<3\ \mu\Omega\cdot cm$）的铝填充互联孔，然后在其上溅射一层铜，形成 Al-Cu 覆盖薄膜。这样形成的铝互联接头与通常的钨工艺制作的接头相比可使电阻率大大减小。

2）铝的电迁移　铝在半导体器件中用作引线和金属互联材料已有很长的历史，这是因为铝很容易蒸发，而且能在低温下采用 CVD 方法沉积。但是，铝在半导体器件应用中有一个致命的缺陷，就是有发生电迁移（electromigration）的趋势，在有电流通过时金属铝会从电路的一部分逐渐迁移到另一部分。这会引起连线产生刺瘤，穿透硅 pn 结，导致短路的发生。这种现象通常在很高的电流强度（$\geqslant 10^6\ A/cm^2$）下出现，不幸的是，新型超大规模集成电路所使用的连线电流强度大都高于这个数值。而电迁移一旦产生，就没有办法消除，只能愈演愈烈。易于发生电迁移和硅易于在铝中扩散是铝-硅电对的致命弱点。

为了减小电迁移和互扩散，可在铝和硅之间施加扩散阻挡层，也可用电迁移趋势较小的铝铜或铝硅合金替代铝。这些合金通常可采用偏压溅射的方法沉积。但是，采用合金替代纯金属铝仅仅只能提供一个临时性的解决办法，在更高的电流强度下，采用铝合金的线路仍然会发生电迁移。后来的研究发现，采用二甲基铝和氢化物前驱体用 MOCVD 在低温下沉积的铝对抗电迁移性能有一些改善作用。

电迁移的问题导致了对其他导电材料，如钨（目前已用作接触和导孔填充）和最近使用的铜的研究。

3）高熔点金属材料　钨具有很好的抗电迁移性能，电阻率也比较低（$5\sim6\ \mu\Omega\cdot cm$）。最初采用溅射的方法沉积，目前则大都采用 CVD 方法，一般是用氢还原六氟化钨，采用冷壁反应器，用灯泡加热衬底沉积。

现在，钨正在替代溅射的铝用作互联孔的填充。其优越性如下：

① 沉积可以是选择性或非选择性的；

② 对于选择性沉积不需要进行花样化；

③ 非选择性沉积的钨很容易用湿法或干法刻蚀技术花样化；

④“地毯”式沉积具有很好的保形性；

⑤ 可以在很宽的温度范围内沉积；

⑥ 电迁移趋势比铝小得多；

⑦ 可在 450℃，30 min 条件下为 Al－Si 交互作用提供良好的阻挡作用；

⑧ 在硅和其他衬底上应力较小；

⑨ 薄膜的电阻较小，特别是在 W 和 Si 中间沉积一层硅化物时更是如此。

但是在钨在大规模金属化应用中也存在一些问题，例如在沉积过程中易造成对硅的腐蚀，其反应式如下

$$2WF_6 + 3Si \longrightarrow 2W + 3SiF_4 \qquad (11.5\text{-}1)$$

上述反应的速率比氢还原 WF_6 的反应快得多，因此可导致硅衬底的腐蚀，引起硅的浸蚀和隧道效应。采用其他类型的前驱体，如羰基钨（$W(CO)_6$），有可能解决这个问题。目前 CVD 钨的应用大多限于多层互联导孔的填充。

钼是另外一个具有低电阻率（$5\sim7\ \mu\Omega\cdot cm$）和抗电迁移性能的难熔金属，可用于 IC 的金属化。通常用分解羰基钼（$Mo(CO)_6$）或用氢还原钼的卤化物（（$MoCl_5$ 或 MoF_6））的方法制备。参见本篇第 2 章 5.1.（1）节。

4）铜金属化　铜的电阻率比铝低（Cu：1.71 $\mu\Omega\cdot cm$；Al：2.4 $\mu\Omega\cdot cm$），熔点比铝高（Cu：1 083℃；Al：660℃），抗电迁移能力远优于铝，可靠性很高，因此是替代铝的最佳选择。近年来随着集成度的不断增加和器件运行速度的不断升高（器件刻线宽度不断减小），半导体工艺正经历大规模地用铜替代铝作为器件引线和互联的深刻变化。近年来上市的刻线宽度在 0.18 μm 以下的器件都采用了铜多层布线工艺，目前世界上至少有 20 多家半导体生产厂商已经在使用铜金属化工艺。

以铜替代铝的研究工作已有相当长的历史，但直至 1997 年 9 月 IBM 宣布在生产线上引入铜的大马士革（Damascene）工艺前一直未能取得成功。引入铜工艺技术，可以说是半导体制造业的一场革命。由此带来了设计、设备、工艺、材料、可靠性以及工艺线管理等方面的巨大变化。从技术层面上来说，涉及工艺线后段从光刻、等离子刻蚀、铜金属化、化学机械抛光（CMP）、多层介质、清洗，直到工艺集成的所有模块。

铜与一般绝缘介质的粘附性不好，易氧化，侵蚀，而且铜的氧化与 Al 不同，氧化铜没有自抑制性，会一直氧化下去。另外，铜离子在加电场的前提下，会在介质中快速扩散。因此，铜金属化要求在铜与介质之间有一层薄膜，它既作为粘附增强层又作为铜扩散阻挡层，如何选择阻挡层，又涉及到诸多因素，阻挡层会增加总的连线电阻，因此，阻挡层在保持与铜热稳定的同时要尽可能薄，同时，阻挡层在金

属槽和通孔的侧壁、底部要有一定的厚度，这就要求阻挡层要有良好的台阶覆盖性，低应力，无针孔。

因此，铜的金属化工艺与铝金属化不同，不可能像铝金属化那样在沉积（PVD 或 CVD）金属层之后再刻蚀出金属连线花样，而必须首先采用微加工工艺在器件表面刻蚀出符合设计引线线宽尺寸和引线位置要求的槽（trench），然后再用铜加以填充，最后再用化学机械抛光（CMP）工艺去除表面多余的铜。此前，还必须在铜和槽壁之间沉积适当的扩散阻挡层。

典型的铜金属槽回填技术包括：PVD 方法沉积铜扩散阻挡层、铜子晶，电镀法淀积铜金属膜。之所以采用 PVD 的方法制备阻挡层和铜子晶，其主要原因如下：PVD 是一种成熟的工艺，工艺线可以继续利用现有的工程技术经验和设备，淀积铜扩散阻挡层和铜子晶，从而降低使用成本以及工艺开发所需时间，是降低成本的最现实的办法。现行铜工艺中采用 IMP（离子化金属淀积，ionized metal plasma deposition）和 SIP（自诱生离子淀积，self ionized plasma deposition）技术沉积扩散阻挡层和铜子晶。阻挡层材料为 SIP 沉积的 Ta（N）B 双层结构，其中 α-Ta 与 Cu 相邻，含 N 的非晶 TaN 与介质层相邻。由于阻挡层的导电性较差，因此在采用电镀法沉积铜之前需采用 PVD 的方法（如 IMP）在槽或导孔的底部和内壁沉积一薄层铜作为子晶。然后采用电镀法完全填充已经沉积阻挡层和铜子晶的槽或导孔。最后采用化学机械抛光（CMP）工艺去除表面多余的铜，再继续进行剩余的器件制作工序。

显然采用 CVD 工艺能够提供比 PVD 工艺更好的保形性和台阶覆盖性。最近的研究表明铜可以采用 MOCVD 方法沉积，不需要对现有半导体加工工艺作重大改进。扩散问题可以得到缓解，目前的扩散阻挡层材料，如 TiN 或 Ti－W 合金可以在工艺所容许的最高温度下提供适当的扩散屏障。近年来一直在进行工业规模的 CVD 铜金属化工艺研发。在日本的研究确认采用 MOCVD 沉积铜互联布线，然后采用化学机械抛光可提供优于 0.25 μm 的互联布线，而且能够在生产线规模上获得。TiN 和硼硅酸盐可以提供对铜扩散的有效屏障。半导体工业正在大规模地从铝金属化转向铜金属化技术，而铜金属化技术则将从现在的 PVD 为主的工艺逐步转向 CVD 为主的工艺。

除半导体材料和导体（金属）外，在半导体工业生产流程中还需要诸如扩散阻挡层（前面已经提到一些关于扩散阻挡层的例子）、绝缘层、钝化膜、低电介质膜等薄膜材料。除某些扩散阻挡层和一些低介电常数介质膜外，这些薄膜大都采用 CVD 方法沉积。在此不再详细介绍。

2.2 硬质合金工具涂层

气相沉积技术另一典型应用实例是硬质合金工具的涂层技术。在本篇第 3 章曾对硬质薄膜和超硬薄膜作过比较详细的介绍。并曾对各种硬质和超硬薄膜的性质和沉积工艺进行过讨论和比较。在第 1 章和第 2 章也曾提到过一些硬质薄膜沉积的案例。在前面几章我们已经看到，几乎所有的硬质涂层都可以采用 CVD 或 PVD 工艺沉积，即使在同一类型工艺中（例如 PVD），可供选择的沉积方法也不少。比如对在工具涂层和装饰涂层中广泛应用的 TiN 来说，可供选择的 CVD 和 PVD 方法至少有 10 种以上。本章将以在工业技术中广泛应用的硬质合金工具涂层技术为例，说明硬质薄膜和超硬薄膜的应用和沉积技术的选择原则。

（1）硬质合金工具涂层

涂层硬质合金涂层刀具的出现是刀具发展史上的一个重要里程碑。它是在强度和韧性较好的硬质合金基体上，利用气相沉积方法涂覆一薄层耐磨性好的难熔金属（或非金属）化合物而成。涂层作为一个化学屏障和热屏障，减少了刀具与工件间的扩散和化学反应，从而减少了月牙洼磨损。涂层具有很高的硬度和耐热性，并降低了刀具与工件间的摩擦系数，因此，涂层刀具比未涂层刀具可显著地提高使用寿命，通常涂层刀具的寿命可比未涂层刀具高 2～5 倍。据日本住友公司调查，经涂层后的刀具寿命延长 2～3 倍的占 36%，3 倍以上的占 30%，提高加工效率（包括切削速度和进给速度）的占 19%。此外，它的通用性广，一种牌号的涂层硬质合金刀具常可胜任几个等级未涂层刀片的切削工作，从而可简化刀具管理。据统计，在一些工业发达国家，涂层刀具的使用量已占到刀具总数的 60%～70%，美国在数控机床上使用的刀具 80%～85%都是涂层刀具。

（2）硬质合金工具 CVD 涂层

20 世纪 60 年代以来，CVD 技术被广泛应用于硬质合金可转位刀具的表面处理。由于 CVD 工艺气相沉积所需金属源的制备相对容易，可实现 TiN、TiC、TiCN、TiBN、TiB_2、Al_2O_3 等单层及多元多层复合涂层的沉积，涂层与基体结合强度较高，薄膜厚度可达 7～9 μm，因此到 20 世纪 80 年代中后期，美国已有 85%的硬质合金工具采用了表面涂层处理，其中 CVD 涂层占到 99%；到 90 年代中期，CVD 涂层硬质合金刀片在涂层硬质合金刀具中仍占 80%以上。

尽管 CVD 涂层具有很好的耐磨性，但 CVD 工艺亦有其先天缺陷：一是工艺处理温度高，涂层与基体之间易脱碳形成 η 相，造成刀具材料抗弯强度下降；二是薄膜内部呈拉应力状态，易导致刀具使用时产生微裂纹；三是 CVD 工艺排放的废气、废液会造成较大环境污染，与目前大力提倡的绿色制造观念相抵触，同时 CVD 化学反应产物中的 Cl 离子可能在硬质合金晶界偏聚，引起硬质合金合金强度和韧性的降低，因此自 90 年代中期以来，高温 CVD 技术的发展和应用受到一定制约。

80 年代末，Krupp Widia 开发的低温等离子体辅助化学气相沉积（PCVD）技术达到了实用水平，其工艺处理温度已降至 450～650℃，有效抑制了 η 相的产生，可用于螺纹刀具、铣刀、模具的 TiN、TiCN、TiC 等涂层，但迄今为止，PCVD 工艺在刀具涂层领域的应用并不广泛。90 年代中期，中温化学气相沉积（MT-CVD）新技术的出现使 CVD 技术发生了革命性变革。MT-CVD 技术是以含 C/N 的有机物乙腈（CH_3CN）作为主要反应气体、与 $TiCl_4$、H_2、N_2 在 700～900℃下产生分解、化学反应生成 TiCN 的新工艺。采用 MT-CVD技术可获得致密纤维状结晶形态的涂层，涂层厚度可达 8～10 μm。这种涂层结构具有极高的耐磨性、抗热振性及韧性，并可通过高温化学气相沉积（HT-CVD）工艺在刀片表面沉积 Al_2O_3、TiN 等抗高温氧化性能好、与被加工材料亲和力小、自润滑性能好的材料。MT-CVD 涂层刀片适于在高速、高温、大负荷、干式切削条件下使用，其寿命可比普通涂层刀片提高 1 倍左右。

目前，CVD（包括 MT-CVD）技术主要用于硬质合金车削类刀具的表面涂层，涂层刀具适用于中型、重型切削的高速粗加工及半精加工。采用 CVD 技术还可实现 α-Al_2O_3 涂层，这是 PVD 技术目前难以实现的，因此在干式切削加工中，CVD 涂层技术仍占有极为重要的地位。

（3）硬质合金工具 PVD 涂层

PVD 技术出现于 20 世纪 70 年代末，由于其工艺处理温度可控制在 500℃以下，因此可作为最终处理工艺用于高速钢类刀具的涂层。由于采用 PVD 工艺可大幅度提高高速钢刀具的切削性能，所以该技术自 80 年代以来得到了迅速推广，至 80 年代末，工业发达国家高速钢复杂刀具的 PVD 涂层比例已超过 60%。PVD 技术在高速钢刀具领域的成功应用引起了世界各国制造业的高度重视，人们在竞相开发高性

能、高可靠性涂层设备的同时，也对其应用领域的扩展尤其是在硬质合金、陶瓷类刀具中的应用进行了更加深入的研究。研究结果表明：与 CVD 工艺相比，PVD 工艺处理温度低，在 600℃以下时对刀具材料的抗弯强度无影响；薄膜内部应力状态为压应力，更适于对硬质合金精密复杂刀具的涂层；PVD 工艺对环境无不利影响，符合现代绿色制造的发展方向。随着高速切削加工时代的到来，高速钢刀具应用比例逐渐下降、硬质合金刀具和陶瓷刀具应用比例上升已成必然趋势，因此，工业发达国家自 90 年代初就开始致力于硬质合金刀具 PVD 涂层技术的研究，至 90 年代中期取得了突破性进展，PVD 涂层技术已普遍应用于硬质合金立铣刀、钻头、阶梯钻、油孔钻、铰刀、丝锥、可转位铣刀片、异形刀具、焊接刀具等的涂层处理。

目前 PVD 技术不仅提高了薄膜与刀具基体材料的结合强度，涂层成分也由第一代的 TiN 发展为 TiC、TiCN、ZrN、CrN、MoS_2、TiAlN、TiAlCN、TiN-AlN、CNx 等多元复合涂层（参见本篇第 3 章）。ZX 涂层（即 TiN-AlN 涂层）等纳米级涂层的出现使 PVD 涂层刀具的性能有了新突破。这种新涂层与基体结合强度高，涂层膜硬度接近 C-BN，抗氧化性能好，抗剥离性强，而且可显著改善刀具表面粗糙度，有效控制精密刀具的刃口形状及精度，其精密加工质量与未涂层刀具相比毫不逊色。

PCVD 可以看成是兼具 CVD 和 PVD 特点的气相沉积方法，目前 PCVD 法的涂覆温度已可降至 180 ~ 200℃，这样低温的工艺已不致影响焊接部位的性能，因此用此法还可将其用在涂覆焊接的硬质合金刀具上。据报道，日本三菱金属公司在一种焊接的硬质合金钻头上采用了 PCVD 法涂层，结果加工钢件的寿命可比高速钢钻头长 10 倍，效率提高 5 倍。

离子束辅助沉积技术（IBAD）也是新发展起来的一种新型 PVD 法。它兼有气相沉积与离子注入的优点，其基本特点是在冷相沉积涂膜的同时，用具有一定能量的离子束轰击不断沉积着的物质，使沉积原子与基体原子不断混合，界面处原子相互渗透溶为一体，从而大大改善了膜与基体的结合强度。

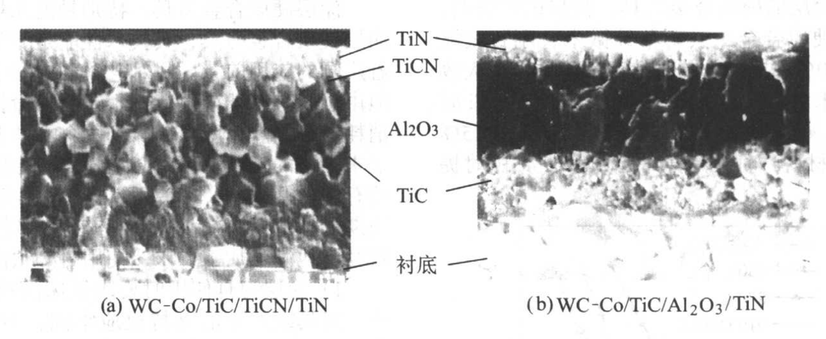
IBAD 可在较低温度下制备 C、N、B 化合物膜、立方氮化硼（CBN）和金刚石的超硬薄膜。

（4）多层膜和复合膜涂层

关于硬质多层膜和复合膜。我们已经在本篇第三章中作过介绍。

在硬质合金刀片上沉积多层涂层已有多年，最先的多层涂层是 TiC-TiCN-TiN 三层，每层厚 2 ~ 3 μm；其后是 TiC-Al_2O_3-TiN，TiC 作为结合层，远薄于 Al_2O_3 和 TiN（见图 11.5-6）。为改善 Al_2O_3 的强度；采用 Al_2O_3 和 TiCN 的许多薄的交替层，而最外层通常是 TiN，这是因为 TiN 摩擦因数较低，且和多数被加工材料不会发生化学反应，并且具有金黄色的悦目外观。使用多层涂层的目的是综合利用各种涂层成分的优点，使其获得更好的综合性能。我国株洲硬质合金厂生产的 CA15、CA25 和 CN15、CN25、CN35 即为双涂层和三涂层刀片的产品。CA 系列涂层为 TiC + Al_2O_3，CA15 适于铸铁与有色金属材料的精加工，CA25 适于铸铁及有色金属的半精加工和粗加工。CN 系列的涂层为 TiC + Ti（C，N）+ TiN，CN15 适于钢材高速连续精加工，CN25 用于钢材半精加工和精加工，CN35 用于钢材粗加工。

有的多层涂层是采用 CVD 和 PVD 两种工艺相结合的方法制成的。例如，起始层是由 CVD 形成的 TiN，目的是提高涂层与基体结合强度，防止脱碳相的产生，中间层是 CVD 的 TiCN，外层是 PVD 的 TiAlN 系特殊膜，使其具有较好的耐热性及提高刀片刃口的锋利性。残余应力在 CVD 层中是拉应力，在 PVD 层中是压应力，其结果是提高了涂层刀具的抗热振性，在高速铣切工序中有非常好的性能。例如，美国肯纳公司推出的 KC792M 涂层刀片和日本不二越公司的 SG 新型涂层即属于这一类。用 KC792M 刀片端铣钢料时的切削速度可达 300 m/min 以上，刀具使用寿命提高两倍以上。目前国外已发展到在基体上涂 10 层、甚至更多层的涂层，如德国 Widalon 刀片和美国肯纳公司的刀片有涂 13 层的，每层厚度越来越薄，刀片质量越来越好。因此，现在单涂层刀片使用的比例日益减少，多层涂层刀片使用比例不断增加。



(a) WC-Co/TiC/TiCN/TiN　　(b) WC-Co/TiC/Al_2O_3/TiN

图 11.5-6　硬质合金复合多层涂层

据报道，美国现在近 70% 的涂层刀具均采用多层涂层。通常，多层涂层刀具的寿命要比单涂层高 50% ~ 200%。

目前，一些工业发达国家还着手根据被加工材料的性质及加工特点来设计涂层成分、涂层厚度及与之相匹配的基体材料，以求获得其最佳组成并取得最佳涂覆效果。

当多层膜的调制周期接近纳米尺度时，膜系的硬度往往会出现反常升高。目前已在氮化物/氮化物；氮化物/碳化物；碳化物/碳化物；氮化物或碳化物/金属；氮化物/氧化物等许多体系纳米多层膜中观察到超硬现象（硬度超过 40 GPa），详见本篇第 3 章 1.4.（4）节。在 nc-MeN/氮化物和 nc-MeN/金属纳米复合膜体系中也同样出现了超硬现象，最高硬度甚至创纪录地达到了金刚石的硬度，详见本篇第 3 章 1.4.（5）节。这些超硬薄膜作为硬质合金工具涂层已经显示了很好的工业应用前景。未来可能会得到广泛应用。

（5）金刚石膜涂层

尽管各种 CVD 和 PVD 涂层硬质合金已经得到非常广泛的工业应用，但仍然无法满足许多难加工材料（如高硅铝合金、各种有色金属及其合金、复合材料、工程塑料、石墨、陶瓷、各种无机材料和有机高分子材料）的高效精密加工。需要研发新型超硬薄膜（涂层）材料。金刚石由于具有最高硬度、最高热导率、很低的摩擦因数、极佳的化学稳定性（不与任何酸碱介质反应）等优异性能组合，因此是最理想的工具涂层材料。

目前金刚石膜涂层与硬质合金工具衬底的结合力问题已经基本解决，国外金刚石膜涂层硬质合金工具的切削性能与

PCD接近，但由于制备成本比PCD低很多，且不受工具几何形状的限制，因此市场竞争力大大优于PCD。国外一些公司，如美国的SP3公司，德国的CemeCon公司和瑞士（列支敦士敦）的Balzers公司等都已把金刚石膜涂层硬质合金工具投放市场，估计市场规模已达数亿美元。国内目前还没有金刚石膜涂层硬质合金工具产品上市，但实验室研究水平已经达到产业化应用要求。北京科技大学、上海交大、广州有色院、吉林大学、北京中非人工晶体研究院等都在致力于金刚石膜涂层硬质合金工具的研发。

北京科技大学采用硬质合金表面渗硼预处理技术和优化的强电流直流扩展电弧（HCEDCA）等离子体沉积技术成功地解决了金刚石膜与硬质合金工具衬底的结合力问题，并为金刚石膜涂层硬质合金工具的大规模工业化生产奠定了技术基础。HCEDCA采用改进的直流电弧等离子体炬和特殊设计的Hemholz线圈产生稳定的拉长的高温弧柱，从而可在弧柱周围的等离子体区适当位置放置大量的硬质合金工具衬底，因此是一种大规模的工业化金刚石膜涂层设备。图11.5-7所示为北京科技大学采用渗硼预处理和HCEDCA工艺沉积的部分金刚石膜涂层硬质合金工具照片，图11.5-8为图11.5-7右图所示刀片在切削Al-13% Si（质量分数）时与未涂层硬质合金工具切削寿命对比，切削寿命提高20~30倍。从图中可以看出渗硼预处理的优越性还在于扩大了沉积附着性良好的金刚石膜涂层的温度范围，这对于减小金刚石膜涂层硬质合金性能波动性和提高产品成品率都很有意义。

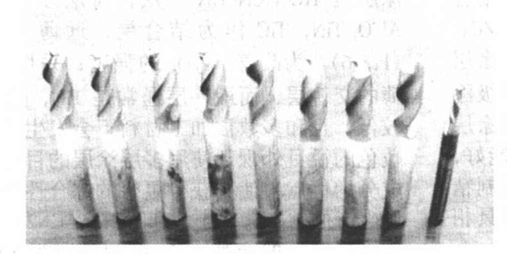
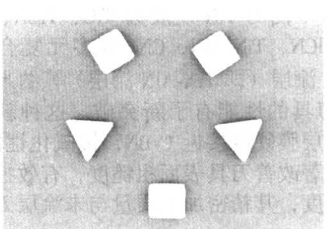



图11.5-7　北京科技大学研制的部分金刚石膜涂层硬质合金工具

微米-纳米复合金刚石膜涂层由于表面非常光滑，摩擦因数更低，因此可望得到比通常微米金刚石膜涂层更好的性能。最近，北京科技大学成功研发了两层，四层和六层微米-纳米复合金刚石膜涂层的硬质合金工具，初步试验表明，微米-纳米复合涂层的硬质合金工具不单纯微米金刚石膜涂层工具切削寿命提高20%~50%，同时加工表明质量大大改善（见图11.5-9）。与未涂层工具相比，在切削Al-12%Si时切削寿命可提高40倍，铣削时提高30多倍。在铣削Al-15% SiC MMC（金属基复合材料）时提高寿命近30倍，钻削时提高寿命20多倍。

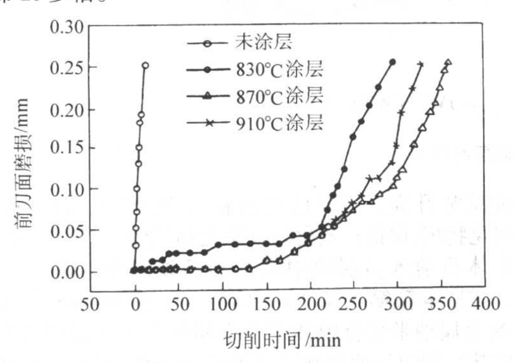


图11.5-8 金刚石膜涂层和未涂层YG6硬质合金铣刀在切削Al-12%Si合金时切削寿命对比

金刚石膜涂层硬质合金工具的大规模市场应用仍然面临一些问题，其中最主要的一个问题是目前金刚石膜涂层工具的质量重复性仍然不能满足现代化汽车工业数控加工中心对工具质量重复性的要求。因此，目前的主要应用主要是各种金刚石膜涂层钻头、铣刀和端铣刀，以及其他摩擦磨损应用。微米－纳米复合金刚石膜涂层硬质合金工具刚刚崭露头角，发展余地还很大，是未来金刚石膜涂层工具研究的一个发展方向。随着技术的进展，金刚石膜涂层硬质合金工具的应用前景不可限量。

（6）涂层硬质合金刀具的正确使用

涂层硬质合金刀具，特别是近几年来开发出的一些新型涂层硬质合金刀具，其技术性能是非常优越的，在生产上有着广阔的应用前景。尽管它的价格要比未涂层刀具贵一些，但由于其具有切削性能好、刀具寿命长、换刀次数少和功率消耗省等优点，所以分摊到每个零件上的刀具成本还是远低于未涂层的刀具。但是必须指出，涂层硬质合金刀具也有其特有的使用规律，如使用不当，往往事倍功半，并不能取得预期的技术经济效益。为了充分发挥涂层刀具的特性，又能较经济地满足加工要求，使用时必须注意如下问题：

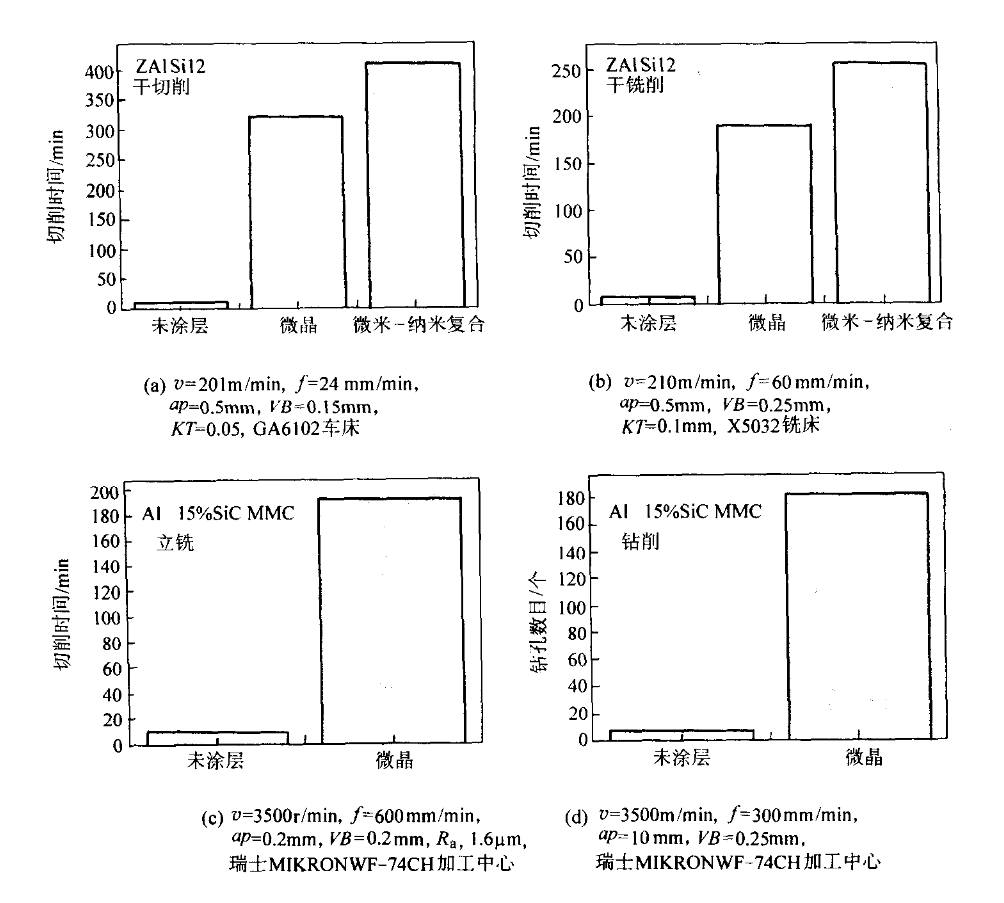
1）涂层刀具使用时要求机床的精度好、刚性高和振动小，刀具或刀片的夹持也应牢固，不然容易引起涂层的剥落。

2）要根据被加工材料性质及加工特点正确选择涂层刀片的牌号。此外，涂层刀具一般也不宜于作沉重的粗加工、表面有严重夹砂和硬度很高的铸件以及切削时排屑有困难等工作场合。

3）为增强切削部分，涂层硬质合金刀具应比未涂层刀具采用稍大一些的刀尖修圆半径和刃口钝圆半径或者磨出负倒棱，并适当减小前角。

4）为了充分发挥涂层刀具的特性，所以涂层硬质合金刀具应采用比未涂层的硬质合金刀具较高的切削速度工作，至少要提高40%~100%以上。用涂层硬质合金刀具切削高强度材料时，切削速度不得低于100 m/min。此外，在切削过程中还应避免中途停车或变换切削用量，否则容易引起崩刃或涂层的剥落。

随着涂层硬质合金刀具的广泛使用，必将促进机床制造业的变革与发展，而高效机床的发展，又将进一步推动涂层刀具的使用。



(a) v=201m/min, f=24 mm/min, ap=0.5mm, VB=0.15mm, KT=0.05, GA6102车床

(b) v=210m/min, f=60 mm/min, ap=0.5mm, VB=0.25mm, KT=0.1mm, X5032铣床

(c) v=3500r/min, f=600mm/min, ap=0.2mm, VB=0.2mm, R_a, 1.6μm, 瑞士MIKRONWF-74CH加工中心

(d) v=3500m/min, f=300mm/min, ap=10mm, VB=0.25mm, 瑞士MIKRONWF-74CH加工中心

图 11.5-9　微米-纳米复合涂层硬质合金工具切削性能

编写：唐伟忠（北京科技大学）
吕反修（北京科技大学）



第 6 章 气相沉积工艺的安全与防护

在气相沉积，特别是在 CVD 中所用的气体的安全性是 CVD 必须考虑的一个至关重要的问题。因为 CVD 工艺中所用的气体或反应产物常常是有毒，易燃，可自燃，或是腐蚀性的，而且往往是可能同时兼备上述几种可怕的属性，可能造成对人体的危害。反应器硬件和气体处理设备直接暴露于腐蚀性环境也会引起严重的维护问题，以及由于停产带来的损失。

在 PVD 及 CVD 工艺中，工件（衬底）的清洗是一个十分重要的环节，对薄膜沉积和薄膜附着力有非常重要的影响。在清洗工艺中经常采用诸如酒精、甲醇、苯、丙酮、四氯化碳和汽油等有机溶剂，这些有机溶剂都具有毒性，或易燃易爆，在使用中必须注意安全防护。

本章将首先讨论工业有害气体的处理所必须遵守的一般性原则，然后逐一给出在气相沉积中可能遇到的有害气体和有机溶剂的性状、毒性和对人体的危害以及防护。最后将简要讨论腐蚀性气体对气相沉积设备的损害和防护。

1 工业有害气体处理的原则

1.1 总体方案的确定

(1) 总体方案的确定原则

选择有害气体的处理装置时，一定要考虑到工厂（或实验室）所处地区的环境条件，即自然状况、地形、周围的现状。制定治理的计划时，甚至对该地区将来的规划等都要加以充分的考虑。

总体方案的确定，必须考虑到下列因素。

1) 对生产设备的特性及其系统来说是最合适的处理装置。

2) 主要的生产设备要能够全部达到设计能力。

3) 确立最终的方案时，将来准备增设的处理设备也要计划在内。

4) 处理设备要便于进行维护和检修。

(2) 有关的法规及标准

总体方案决定之前先要对现有的法规进行研究，以使总体方案的决定能完全满足符合法规的要求。

有关大气污染防治方面的法律对造成大气污染的污染物质、污染物质的排放设施、污染物质排放的标准等均有规定，这些规定对几乎所有的化工类工厂均是适用的，还应注意到，在各个地区中，如根据自然条件和社会情况判断，认为法律所规定的排放标准不能充分保护该区居民的健康及保障生活环境时，还可能制定比现行法规更为严格的排放标准。

另外，噪声和振动在“公害防治基本法”（日本）里是被定义为一种污染源的。大型的抽风机、泵等运转机械很易造成噪声问题。它们大部分都设置在室外，而且加上大多是昼夜连续运转，因而会造成持续的噪声，应特别注意，一定要遵循有关的法规进行建设。

(3) 决定总体方案的要点

1) 排风系统的考虑原则　对生产设备的安排布局要给以最大限度的让步。按照被处理气体的分类，一定要尽可能分门别类地进行排气处理。处理时最主要的是要充分发挥处理设备的能力，使能大幅度降低建设投资及运转费用。

气体的分类，大的方面，应将无机类气体及有机类气体分开。然后还要进行细的分类，同样是无机气体但产生气相反应后生成的产物可以具有完全不同的性质。例如氨气和其他酸类在气相产生反应后，可生成与氨气性质完全不同的化合物，即使对于这些气体也要尽可能分别排气。

2) 排风管道　要求排气系统分离排气容易使厂内的排风管道布局非常杂乱。所以，管道布局要同时考虑到分别排气及将来准备增设的管路来决定。特别是在制造工艺上，估计不可能分离排气时，设计上要考虑到设计检修窗口，以便进行管道内部清扫、检修。

3) 排气处理装置的安放地点　为防止公害，应对治理地点周围的环境进行充分调查排气处理设备应尽可能远离其他设备，要有足够的场地，对异常情况时的安全措施要有必要的安排。

处理装置的安放地点应符合以下几个方面的要求。

① 考虑到噪声及振动等问题，处理装置安放地点的占地面积要足够大。

② 场地要尽可能靠近厂房通风管道出口。

③ 处理装置的噪音、振动不会影响到室内。

④ 安放地点要便于装置的日常检修、维护。

⑤ 从风向考虑，洁净厂房的外气入口不会受装置排出口的影响。

⑥ 要充分考虑到给排水管道及配电线路走向、问题。

4) 处理装置的设备安装布局　工厂内的布局安排好后，选定处理装置安放地点，然后，在选定的空间要进行设备装配的设计。根据流程图确定便于操作的、安全的、经济有效的安装布局。而且考虑到设备的维扩及检修，最好选用整体设备，尽可能不要采用分离的单元设备。

设备安装设计的基本要点如下。

① 要充分考虑到该设备施工操作的方便与安全。

② 与处理或使用可燃性物质的厂房相邻近时，施工中，烟火等要离开足够远的距离，而且要考虑有简易的防火设施。

③ 设备运转中，检修、检查时的操作是否方便、安全。例如，抢修用的台子、头上的空间、阶梯的位置等都要考虑到。

④ 要考虑到地形及周围至安放的有关设备的布局，确保相连的设备、附带的设备相互间衔接的可靠性、安全性。

⑤ 要从提高设备的性能及节省资金考虑。例如，装置相互间的最佳配合、充分节约通风管道、配管的长短及大小等。

⑥ 安装时要考虑到自然灾害及火灾等发生时采取措施的可能性及安全性。例如，从估计积水、积雪高度考虑确定安装设备时的高度等。

⑦ 考虑到将来要增强设备处理能力的空间。

1.2 处理装置的选定

排气中有害气体的处理方法，有液体及固体吸收法，通过液体或固体吸附去除有害气体。当有害气体通过液相或固相与气相的界面时，向液相或固相内部扩散而被吸收。这种吸收过程有时伴有化学反应，也有的不同时发生化学反应。前者是化学吸收，后者是物理吸收。

要除去排放气体中的大气污染物质，就要在极短的时间内处理庞大体积的含有极微量的污染物质的气体。极大的容积和极稀薄的毒害气体使达到扩散平衡的速度很缓慢，因此处理装置的尺寸要比普通化工反应使用的吸收装置大得多。

加上排气流中央有微粒的粉尘，因而气体吸收塔在具有吸收功能的同时，还要兼有集尘装置的功能。吸收装置的类型很多，可参阅书籍。其中，目前使用较为广泛，较为实用的是排气洗搽塔，主要有填充塔和多孔板吸收塔。作为这些塔的辅助性前处理，常联合使用简单的喷淋塔。

吸附法，由于被吸着的气体与固体表面的分子间的吸引力（范德瓦尔斯力）而被捕集在其表面上。吸附原为一物理过程，但有时与化学反应很类似。

使用吸附法的依据是气体在固体表面上能有选择性地吸附。吸附现象的机理较复杂较难下定义，现在已确知存在数种不同的机理。在远高于露点的温度下，固体表面的气体吸附为物理吸附或是凝结。当固体表面的原子或分子与被吸着的原子或分子之间进行着一定的化学结合时，是化学吸附，或是活化吸附，也有的吸附是基于离子的变化。

对物理吸附，多孔质的固体对某些特定的物质具有吸附的亲合力，因而可以用于有机溶剂的回收、混合气体的分类以及其他工业上的处理。活性炭、黏土、硅胶、氧化铝、分子筛等均属于此类吸附剂。

这些吸附剂中，用活性炭除去有害气体的方式使用较广泛。此种方法是将粒状活性炭铺敷在隔板上。填充适当的厚度，使气体从填充层内通过，能够从含有极微量溶质的气体中将溶质几乎完全分离除去，活性炭对水蒸气没有选择吸附，所以含有水蒸气的湿的气体不会使活性炭温度上升，活性炭用水蒸气再生时，有些水分残留在活性炭上，当吸附开始时。吸附的溶剂进行置换，急速将水分驱赶出来，此时，由于蒸发热的缘故，吸附塔被冷却，因此被处理气体不需要预冷却。

溶剂蒸气可在大气条件下，在高于该溶剂沸点的温度下将吸附层加热回收。加热的方式有的用埋入吸附层的加热器、或者往吸附层中通以循环的热气体或通以蒸汽。通过这些方法再生了的吸附层冷却后可以反复使用。

根据以上所说的基本考虑进行处理装置的设计置大致应能满足以下的条件：①处理容量大；②结构简单；③费用低；④运转（耗电）费用少；⑤不用消耗试剂；⑥不造成二次污染。

除上述所述的吸收法和吸附法，还可采取中和法和燃烧法对特定的有害气体进行处理。

2　气相沉积中使用的有害气体及防护

表 11.6-1 列出了 CVD 工艺常用气体及其属性。但单是表中所列的数据还不足以准确说明该气体在实际环境中的特性。以硅烷为例，具有危险性和不可预测性。它是一种稳定的气体，但容易自燃，所以它一接触空气就会着火燃烧。如果它在一个静止的空间积累起来，一遇明火就会爆炸。在模拟 CVD 系统泄漏的实验中，高流量的硅烷曾引起剧烈的爆炸。因此，盛装硅烷的钢瓶都放置在室外的水泥掩避室里。在低压 CVD 系统中安全问题更加严重，因为所用的气体浓度更高。比如在用 LPCVD 沉积多晶硅时，使用了纯净的硅烷，而在常压 CVD 系统中所用硅烷的浓度仅为 3%。MOCVD 工艺所用的大多数金属有机化合物易自燃，与水接触易发生爆炸，且不少具有毒性，在前面关于金属有机化合物的叙述中已经反复提及，表中不再重复。

表 11.6-1　在 CVD 工艺中所用的部分危险气体

气体	腐蚀性	可燃性	自燃性	毒性	对身体的损害
NH_3	√			√	使眼和呼吸系统受到刺激
AsH_3		√		√	感觉乏力损害肾脏死亡
BCl_3	√				
BF_3	√				
Cl_2	√			√	刺激眼和呼吸系统
B_2H_6		√	√	√	刺激呼吸系统
SiH_2Cl_2					
GeH_4		√		√	
HCl	√				
HF	√				严重烧伤
H_2		√			
PH_3		√	√	√	刺激呼吸系统死亡
PCl_5	√				
SiH_4		√	√	√	
Si					
$SiCl_4$	√				
SbH_3	√	√			

3　气相沉积中工件（衬底）清洗中的有机溶剂

在气相沉积中，工件（衬底）的清洗是一个十分重要的环节，对薄膜材料的沉积，特别是对薄膜与衬底的附着力有很大的影响。为彻底去除工件（衬底）表面的污迹和锈斑，通常采用一些具有很强脱脂去污能力的有机溶剂作为清洗剂，在超声波浴中进行清洗。气相沉积中工件（衬底）的清洗往往是相当复杂的工序，在有机溶剂清洗之后，通常还要用去离子水反复冲洗，在进行沉积之前，往往还要对清洗过的工件（衬底）表面进行离子轰击（通过施加负偏压或采用离子束），以获得完全清洁的衬底表面。

在气相沉积中采用有机清洗剂大都具有很强的挥发性和一定的毒性，易燃，（包括甲醇、无水乙醇、丙酮、二甲酮、苯、汽油、四氯化碳等）因此在使用这些有机溶剂时必须注意安全防护。

4　气相沉积设备的腐蚀和防护

气路系统（如阀门，管道，调节器等等）的腐蚀在所有的 CVD 系统中几乎都是不可避免的。腐蚀问题在低压 CVD 系统更加尖锐，因为可能造成对机械泵系统的损害。因为许多 CVD 系统在高温下操作，排出的气体温度很高，有可能在真空系统的管路中发生进一步的化学反应。而且，在排出的废气中一般还含有腐蚀性气体，如各种酸，水汽，氧化剂，以及未反应的卤化物气体等，以及大量的磨损性粒子。在半导体加工的情况下，最普遍的是 SiO_2 和 Si_3N_4 粒子，在 CVD 金刚石膜沉积中，则为从衬底或衬底边沿崩落的金刚石膜碎片。所有这些产物都要通过机械泵排出，泵体内壁将会产生一层沉积物或气溶胶壳，真空泵油由于发生聚合，以及含有固体粒子而变质。这样泵的活动部件和硬件系统的润滑受到损害，使腐蚀和磨损更加加剧。

因此需要定期检查气相沉积设备气路系统和真空泵在腐蚀和磨损情况，并予以适当的维护。在使用卤化物作为前驱体的情况下，由于在反应产物中可能出现卤化氢（如 HCl，HF），可能对管路系统和真空泵造成严重腐蚀和破坏。最好应采用耐腐蚀材料，如不锈钢，蒙乃尔合金等制作管路系统和真空泵泵体。

编写：吕反修（北京科技大学）



参考文献

1 Ohring M. The Materials Science of Thin films, Academic Press, Boston, 1992

2 Smith D L. Thin Film Deposition, McGraw-Hill Inc., New York, 1995

3 田民波等．薄膜技术手册．北京：机械工业出版社，1991

4 吴自勤等．薄膜生长．北京：科学出版社，2001

5 Bijker M D. Oblique metal deposited thin films for magnetic recording, Tribology International, 1998, 31: 553

6 Harris K D. Porous thin films for thermal barrier coatings, Surface and Coatings Technology, 2001, 138: 185

7 Stern K H, et al. Metallurgical and Ceramic Protective Coatings, Chapman & Hall, London, 1996

8 小沼光晴．等离子体及成膜基础．张光华译．北京：国防工业出版社，1994

9 Nastasi M, et al. Ion-Solid Interaction, Cambridge University Press, London, 1996

10 Roth J R. Industrial Plasma Engineering, Vol. 1, Institute of Physics Publishing, Bristol, 1995

11 菅井秀郎．等离子体电子工程学．张海波等译．北京：科学出版社，2002

12 Kelly P J. Vacuum, 2000, 56: 159

13 Berger M. Surface and Coatings Technology, 1999, 116~119: 1138

14 Braeuer G.. Surface and Coatings Technology, 1997, 94~95: 658

15 Sellers J. Surface and Coatings Technology, 1998, 98: 1245

16 Safi I. Surface and Coatings Technology, 2000, 127: 203

17 陈宝清主编．离子镀及溅射技术．北京：国防工业出版社，1990

18 李学丹，万英超，蒋祥祺，杜元成编著．真空沉积技术．杭州：浙江大学出版社，1994

19 曲敬信，汪泓宏主编．表面工程手册，北京：化学工业出版社，1998

20 沈延山，陈伟荣，贾工普，陈辉编著．离子镀技术与设备．大连：大连海事出版社，1995

21 Monaghan D P and Teer D G. Surf. Coat. Technol., 1993, 59: 21~25

22 Donohue L A and Munz W D. Surf. Coat. Technol., 1995, 74275: 123~124.

23 李瑛，屈力，王福会，邵忠宝．中国腐蚀与防护学报，2003，23：65~69

24 严一心，杭凌侠，朱昌．脉冲多弧离子源的研制．光学仪器，1999，21（4、5）：27~33

25 宦鸿信，王龙超，陈平，陈宗宝．同轴旋转封闭场电弧离子镀的研究．真空，1997，2：24~26

26 Kang G H, Uchida H and Koh E S. Macroparticle free TiN films prepared by arc ion-p; ating process, Surf. Coating Technol., 1994, 68/69: 27~31

27 Sathrum P and Coll B F. Plasma and deposition enhancement by modified arc evaporation source, Surface and Coatings Technology, 1992, 50: 103~109

28 Cheng Zhongyuan, Wang Min and Zou Jiyan. Thermal analysis of macroparticles during vacuum arc dejposition of TiN, Surface and Coatings Technology, 1997, 92: 50~55

29 Anders A. Growth and decay of macroparticles: A feasible approach to clean vacuum arc plasma, J Appl. Phys, 1997, 82 (8): 3679~3688

30 Boxman R L, Zhitmirsky V and Alterkop B, Recent progress in filtered vacuum arc deposition, Surface and Coatings Technology, 1996, 86/87: 243~253

31 Falabella S and Sanders D M. Comparison of two filtered cathodic arc sources, J Vac Sci Technol, 1992, A10 (2): 394

32 Boercker D B. Falabella S, Sanders D M, Plasma transport in a new cathodic arc ion source: theory and experiment, Surface and Coatings Technology, 1992, 53: 239~242

33 Anders A, Anders S and Brown I. Effect of duct bias on transport of vacuum arc plasma through curved magnetic filters, J Appl Phys, 1994, 75 (10): 4900~4905

34 Pierson H O. Handbook of chemical vapor deposition. Park Ridge (NJ): Noyes; 1992

35 Pierson Houh O, Hand Book of Chemical vapour Deposition (Second edition), William Andrew Publishing LLC, Norwich: New York, Noyes Publications, USA, 1999

36 Handbook of Chemistry and Physics, 65th. Ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 1995

37 Suntola T. In: Gloeker DA, Shah SI, editors. Handbook of thin film process technology, B1: 5.1. Bristol (UK): Institute of Phyises; 1995

38 Bunshah, R., Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings, 2nd Ed., Noyes Publications: Westwood, 1994

39 Choy KL. In: Nalwa HS, editor. Handbook of nanostructured materials and nanotechnology, vol. 1: synthesis and processing. San Diego (CA): Academic Press; 2000. p. 533

40 Handbook of Chemistry and Physics, 65th. Ed., CRC Press, Boca Raton, FL (1995)

41 Morosanu C E, Thin films by chemical vapor deposition. Amsterdam: Elsevier, 1990

42 Pierson H O, Handbook of chemical vapor deposition, Park Ridge (NJ): Noyes, 1992

43 Rouch H, Pons M, Benezech A, Bernard C, Madar R, J Physique, 1993, 3: 17

44 Ho P and Melius C F, J Phys Chem, 1990, 95: 1410

45 Cavallotti C, Masi M and Carra S, J de physique IV, 1999, 9: 355

46 Piekarczyk W. Cryst Res Technol, 1999, 34: 553

47 Angelopoulos G N, Kinkel S and Voudouris N, Surf Coat Technol, 1996, 78: 72

48 Thyssandier F and Allendorf M D, J Electrochem Soc, 1998, 145: 2167

49 Lin Z D, Mater. Res. Bull., 1993, 28 (2): 131

50 Aspnes D E, Proc Mat Res Soc, 1990, 198: 341

51 Choy K L, Derby B, J de Physique IV, Colloque C2 suppl. J de Physique II 1991, 1: 697

52 Molodyk A A, Korsakov I E, Novojilov M A, Graboy I E, Kaul A R and Wahl G, Adv Mater 2000, 12: 133

53 Hu Z J and Huettinger K J, Adv Mater 2000, 12: 77

54 Jensen K F, In: Hitchman ML, Jensen KF, editors. CVD prin-



ciples and applications. London: Academic Press; 1993. p. 50

55 Park K W and Pak H Y, Numerical Heat Transfer, Part A, Applications 2000, 37: 407

56 Yoon S, Moon Y, Lee T W, Hwang H, Yoon E, Kim Y D, et al, J Electron Mater 2000, 29: 535

57 Choy K L, Progress in Materials Science, 2003, 48: 57

58 Harris SJ, Weiner AM. J Appl Phys 1990, 67: 6520

59 Heinrich J, Hemeltjen S, Marx G. Mikrochimica Acta, 2000, 133: 209

60 Slifirski J, Huchet G, Reynes A, Marty A, Teyssandier F. Chem Mater, 1995, 7: 622

61 Inoue Y, Sugimura H, Takai O. Thin Solid Films, 1999, 345: 90

62 Hu R, Tin CC, Feng ZC, Liu J, Vohra Y. Silicon Carbide Related Mat, 1995, 142: 345

63 Nishida K, Morisawa K, Hiraki A, Muraishi S, Katoda T. Appl Surf Sci 2000, 159: 143

64 Moller A, Kall R, Till V, Wortberg G, Adomeit G. J Cryst Growth 1997; 174: 837

65 Liao Y, Li CH, Ye ZY, Chang C, Wang GZ, Fang RC. Diamond Rel Mat 2000, 91: 716

66 Nakahata K, Ro, K, Suemasu A, Kamiya T, Fortmann CM. Shimizu, Jpn J Appl Phys Pt1 2000; 39: 3294

67 Visser EP, Govers CAM, Giling LJ. J Cryst Growth 1990; 102: 529

68 Johnson EJ, Hyer PV, Culotta PW, Clark IO. J Cryst Growth 1998; 187: 463

69 王建军，吕反修，邬钦崇，随毅峰，周永成．高技术通讯，1994，11：14

70 甄汉生．等离子体加工技术．北京：清华大学出版社，1990

71 宁兆元，任兆杏．等离子体物理与核聚变 .1990，2（3）：

72 Hu Y Z, et al., Proc. 11th. Int. Conf. on CVD, eds. K. E. Spear and G. W. Cullen, 166, Electrochem. Soc., Pennington, NJ 08534 (1990)

73 Muranaka Y, Yamashita H and Miyadera H, J. Appl. Phys., 1991, 69: 8145

74 Ohtaka N and Yoishikawa M, J. Electronchem. Soc. 1990, 137: 717

75 Lu F X, Zhong Z G, et al., Diamond and related Materials, 1998, 7/6: 737 ~ 741

76 Comment in Ceramic Bulletin, 1991, 70 (2): 205

77 Barron A R, "Group ila Metal Organics as MOCVD-Precursors for High Tc Superconductors," The Strem Chemiker, XIII—1, Strem Chemicals, Newburyport, MA 01950 (1990)

78 Niinisto L, Ritala M, Leskela M. Mat. Sri. Enging. B. Solid-State MatAdv Technol 1996; 41: 23

79 Lan JIB, Barth KW, Peterson GG, Endisch D, Topol A, Kaloyeros AE, et al. I Eleetrochem Soc 1998; 145: 427 1

80 Suntola T. In: Gloeker DA, Shah SI, editors. Handbook of thin film process technology, B1: 5.1. Bristol (UK): Institute of Phyises; 1995

81 Rilala 14, Leskelac M. Nanotechnology 1999; 10: 19

82 Mukai K, Ohtsuka N, Sugawara M. Jpn J Appl Phys 1996; 35: 2

83 Engelmann R, Ferguson J, Solanki R. Appl Phys Lett 1997; 70: 41 1

84 Lakomaa EL Appl Surf Sc. 1994; 75: 185

85 Uthainen M, Lehto S. Niinisto L, Ducso C, Khanh NQ. Horvath ZE. eta! Thin Solid Films 1997; 297: 39

86 Park W, Jones TC, Wagner BK, Summers CJ. App. Physics Lett 1999; 74: 2860

87 Ishii M, Iwai S. Kawata H, Ucki T, Aoyagi Y. I Cryst growth 1997; 180: 15

88 Cloy K. L. Vapour processing of nanostructured materials. In: Naiwa HS, editor. Handbook of nanostructured materials and nanotechnology. San Diego (CA): Academic Press; 2000. p. 533

89 Femindez de in Mom I, Loscertales 1G.. 1 Fluid Mech 1994; 260: 155

90 Gañàn-Calvo AM. Dávila, Batrero A. J Aerosol Sci. 1997; 28: 249

91 Choy KL, editor. Innovative and cost-effective materials processing method. London: Imperial College Press; 2002

92 Choy KL. Electrostatic assisted aerosol based deposition methods. International Symposium on Metastable, Mechanically Alloyed and Nanocrystallinc Materials, ISMANAM-99, 1999, and the Euro Conference on Gas Phase Synthesis of Nanocrystalline Materials, Dresden, Germany; 1999

93 Pratsiris SE, Kodas TT. in: Willeke K, Baron P. editors. Aerosol measurement. New York: Van Nosttand-Reinhold; 1992 [chapter 33]

94 Hung CII, Katz JL. J Mater Res 1992; 7: 1 861

95 Miquel PF, Katz JL. J Mater Res 1994; 9: 746

96 Giumac NO, Chen YJ, Sjandanand B, Kear B. Mater Lett 1998; 34: 148

97 An., "Continuous Silicon Carbide Metal Matrix Compostites," Technical Brochure, Textron Specialty Materials, Lowell, MA (1994)

98 Ho C Y and El-Rahaiby S K, "Assessment of the Status of Ceramic Matrix Composites Tehnology in the U.S. and Abroad," Ceram. Eng. Sci. Proc., 16th An. Conf on Comp., Part 1, pp. 3-17 (Sept. -Oct. 1992)

99 Tai N and Chou T, "Modeling of an Improved Chemical Vapor Infiltration Process for Ceramic Composites Fabrication," J. Am. Ceram. Soc., 1990, 73 (6): 1489-98

100 Besmann T M, Lowden R, Sheldon B and Stinton D, "Chemical VaporInfiltration," Proc. lithint. Conf on CVD, (K. Spear and G. Cullen, eds.), pp. 482-491, Electrochem. Soc., Pennington, NJ 08534, 1990

101 Mirth N Q and Takahashi T, Science and technology of ceramic fuel cells. The Netherlands: Elsevier Science, 1995

102 Van. Dieten V, Electrochemical vapour deposition of SOFC interconnection materials. PhD thesis. The Netherlands: Deift University of Technology; 1994

103 Jain A, et al., "Recent Advances in Copper CVD," Semiconductor International, 1993, 7: 128 ~ 131

104 Baum T and Larson C, "A New Copper Complex and CVD Precursor," Chem. Mater., 1992, 4: 365 ~ 369

105 Smith D C, Pattilo S, et. al., Proc. 11th. Int. Conf. on CVD, eds. K. E. Spear and G. W. Cullen, 610, Electrochem. Soc., Pennington, NJ 08534 (1990)

106 Hunt M, "The Promise ofInternet allics", Materials Engineering, 1990, 3: 35 ~ 39

107 Kobayashi N, Goto H and Suzuki M, Proc. 11th. Int. Conf. on CVD, eds. K. E. Spear and G.W.Cullen, 434, Electrochem. Soc., Pennington, NJ 08534 (1990)



108 Hunt M, "The Promise of Intermetallics," Materials Engineering, 1990, 3: 35

109 Tsukune A, Miyata H, Mieno F and Furnmura Y, Proc. 11th. mt. Conf on CVD, (K. Spear and (G. Cullen, eds.), pp. 216 ~ 269, Electrochem. Soc., Peimington, NJ 08534 (1990)

110 Jung K H, Hsieh T Y and Kwong D L, "TheRapid Thermal Processing CVD of Silicon Epitaxial Films," J. of Metals, 1991, 10: 38

111 Meyerson B S, Kaiser H and Schultz S, "Extending Silicon' s Horizon Through UHV/CVD," SemiconductorInternational, 1994, 3: 72

112 Mulder J, Eppenga P, Hendriks M and Tong J, "An Industrial LPCVD Process for In Situ Phosphorus-Doped Polysilicon," J Electrochem. Soc., 1990, 137 (1): 273

113 Varhue W I, et al, "Low-Temperature Growth of Si by PECVD," SolidState Technology, 1996, 6: 163

114 Mariti J, Kibosh A, Kate M, Mikoshiba N and Ono S, "Germaiiium Epitaxial Growth Mechanism in Low-Pressure CVD using Germane GAs," Proc. 11th. Conf on CVD, (K. Spear and G. Cullen, eds.), pp. 325-33 1, Electrochem. Sco., Pennington, NJ 08534 (1990)

115 Caputo A, Leckey W and Wright I. Proc. 11th. Int. Conf. on CVD, eds. K. E. Spear and G. W. Cullen, 782, Electrochem. Soc., Pennington, NJ 08534 (1990)

116 Feil W A, et al, Proc. 11th. Int. Conf. on CVD, eds. K. E. Spear and G. W. Cullen, 148, Electrochem. Soc., Pennington, NJ 08534 (1990)

117 Ottosson M, Harsta A and Carlsson J, Proc. 11th. Int. Conf. on CVD, eds. K. E. Spear and G. W. Cullen, 180, Electrochem. Soc., Pennington, NJ 08534 (1990)

118 Thomas O, et al, Proc. 11th. Int. Conf. on CVD, eds. K. E. Spear and G. W. Cullen, 219, Electrochem. Soc. Pennington, NJ 08534 (1990)

119 Lackey W J, et al., Proc 11th. Int. Conf. on CVD, eds. K. E. Spear and G. W. Cullen, 195, Electrochem, Soc., Pennington, NJ 08534 (1990)

120 Langlais F and Prebende C, Proc. 11th. Int. Conf. on CVD, eds. K. E. Spear and G. W. Cullen, 686, Electrochem. Soc., Pennington, NJ 08534 (1990)

121 Komiyama H, et al., Proc. 11th Int. Conf. on CVD, eds. K. E. Spear and G. W. Cullen, 361, Electrochem. Soc., Pennington, NJ 08534 (1990)

122 Daniel M, et al., Proc. 11th. Int. Conf. on CVD, eds. K. E. Spear and G. W. Cullen, 659, Electrochem. Soc., Pennington, NJ 08534 (1990)

123 Huchet G and Teysandier F, Proc. 11th. Int. Conf. on CVD, eds. K. E. Spear and G. W. Cullen, 703, Electrochem. Soc., Pennington, NJ 08534 (1990)

124 Ogawa T, Ikawa K and Iwamoto K, Proc. 11th. Int. Conf. on CVD, eds. K. E. Spear and G. W. Cullen, 596, Electrochem. Soc., Pennington, NJ 08534 (1990)

125 Marks J, et al., Proc. 11th. Int. Conf. on CVD, eds. K. E. Spear and G. W. Cullen, 368, Electrochem. Soc., Pennington, NJ 08534 (1990)

126 Sherman A and Raaijmakers J, Proc. 11th. Int. Conf. on CVD, eds. K. E. Spear and G. W. Cullen, 374, Electrochem. Soc., Pennington, NJ 08534 (1990)

127 Chbihi H I, Proc. 4th. Int. Conf. on Surface Modification Technologies, Societe Francaise de Metallurgie, Paris, France (1990)

128 Zasima S, Furuta T and Yasuda Y, J. Electrochem. Soc., 1990, 137 (4): 1297

129 Siefering K L and Griffin G L, J. Electrochem. Soc., 1990, 137 (4): 1206

130 Mastromatteo E, et al, Proc. 11th. Int. Conf. on CVD, eds. K. E. Spear and G. W. Cullen, 459, Electrochem. Soc., Pennington, NJ 08534 (1990)

131 Schrey F, Gallagher P and Levy R, J. Electrochem. Soc., 1990, 137 (5): 1647

132 DobKin D, et al., J. Electrochem. Soc., 1990, 137 (5): 1623

133 Collins A and Taylor R, "Optical Characterization of Polycrystalline ZnS Produced via Chemical Vapor Deposition," Proc. 11th. Conf on CVD, (K. Spear and 0. Cullen, eds.), pp. 626 ~ 633, Electrochem. Soc., Pennington, NJ 08534 (1990)

134 Ahlgren W, Jensen J and Olsen G, "Laser Assisted MOCVD ofC dTe," Proc. 11th. Conf on CVD, (K. Spear and G. Cullen, eds.), pp. 616 ~ 615, Electrochem. Soc., Peimington, NJ 08534 (1990)

135 Meng M J, Eesley G L, Growth and Mechanical Anisotropy of TiN Thin Films, Thin Solid Films, 1995, 271: 108

136 Geprge J, Preparation of Thin Films. New York: Marcel Dekker Inc. 1992

137 Prengel H G, Santhanam A T, Penich R M, Advanced PVD TiAIN coatings on carbide and cermet cutting tools, Surface coatings and Technology, 1997, 94/95: 592

138 Musil J. et al., Surf. Cost. Technol., 1990, 43/44: 259

139 Cerny R. et al., Surf. Cost. Technol., 1994, 64: 111

140 Hakansson G. et al., Surf. Cost. Technol., 1991, 48: 51

141 Munz W D, et al, Surf Coat. Technol., 1992, 50: 169

142 Sproul W D, et al., Surf Coat. Technol., 1993, 56: 179

143 Ives M, et al., Surf Coat. Technol., 1992, 61: 127

144 谢宏，切削刀具PVD涂层技术的发展及应用，硬质合金，2002，19（1）：14

145 潘国顺，杨文言，邵天敏，王义民．多弧离子镀硬质膜的抗空蚀性能研究．摩擦学学报，2001，21（1）：15

146 周庆刚，白新德，徐健，马文军，王玉岭，任永岗，王殿儒．CrN/Cr镀膜改性的H13钢摩擦学性能，清华大学学报（自然科学版），2003，43（6）：762

147 潘国顺，杨文言．活塞环离子镀膜的摩擦学性能研究及磨损表面的扫描电镜观察．电子显微学报，2001，20（4）：270

148 贾秀芹，臧晓明．45钢多弧离子镀硬质涂层的耐磨性，河北理工学院学报，2003，25（1）：45~49

149 Veprek S, The search for novel superhard materials, J. Vac. Sci. Technol., 1999, A17: 2401

150 Ulrich S, Ehrhardt H, Theel T, Schwan J, Westermeyr S, Scheib M, Becker P, Oechsner H, Bergmaier A, Phase separation in magnetron sputtered superhard BCN thin films, Diamond and Related Materials, 1998, 7: 839

151 Erdemir A, Bindal C, Fenske C R, Formation of ultralow friction surface films on boron carbide, Appl. Phys. Lett., 1996, 68: 1637.

152 Yoon J S, Hyun U, Myung S, Han J G, Musil J, A study on the synthesis and microstructure of WC-TiN superlattice coating, Surface and Coatings Technology, 2000, 131: 372.



153 Andrievski R A and Glezer A M, Size effects in properties of nanomaterials, Scripta mater [J], 2001, 44: 1621

154 Robertson J, Ph ilo s. M ay B, 1997, (76): 3351

155 Grill A, Patel V and Jahnes C, J. Elect rochem. Soc., 1998, (145): 16491

156 Reinke S and Kulisch W, Surf. Coat. Technol 1., 1997, (97): 231

157 Robertson J, M ster. Res. Soc. Symp. Proc, 1997, (471): 231

158 李刘合等．阴极弧离子镀磁过滤器．真空，1999，(3): 14

159 Riedel R, Adv. Mater., 1994, 6 (7/8): 549

160 Mineta S, Kohata M and Yasunaga N, Thin Solid Films, 1990; 189: 125.

161 Zhiming Yu, Inagawa K and Zhujing Jin, Thin Solid Films, 1994, 70: 147.

162 Luthje H, Bewilogua K and Daud S, Thin Solid Films, 1995, 257 (1): 40.

163 Yamashita H, Kuroda K and Saka H, Thin Solid Films, 1994, 253: 204.

164 Pryor R W, Wu Z L and Padmanabhan K R, Thin Solid Films, 1994, 253: 243.

165 Cameron D C, Karim M Z and Hashmi M S J, Thin Solid Films, 1993, 236: 96.

166 Sung C M and Sung M, Mater. Chem. Phys., 1996, 43: 1

167 Muhl S and Mendez J M, Diam. Relat. Mater., 1999, 8: 1809

168 Teter D M, MRS Bull., 1998, 23 (1): 22

169 DeVries R C, Mat. Res. Innovat., 1997, 1: 161

170 Badzian A, Badzian T, Roy R, et al,. Thin Solid Films, 1999, 354 (12): 148

171 Muhl S, et al,. The Preparation and Characterization of Carbon Ni2 tride Films. In: Kumar A, Chung Y2W, Chia R WJ eds. Hard Coat2ings Based on Borides, Carbides and Nitrides: Synthesis, Characterization, and Applications Proceeding of Minerals, Metals, and Materials Society. San Antonio, Texas: MMM Society, 1998. 3～15

172 张永平，顾有松，高鸿钧等．微波等离子体化学气相沉积法制备薄膜的结构研究．物理学报，2001，50 (7): 1396

173 Wagendustel A, Huang R F, Bangert H, Yang X, Wu L H, Wang H F, Pangratz H, Skalicky P, Microstructure and indentation behaviour of multiplayer TiN films, Acta Metallurgica Sinica, 1993, B6 (1): 29

174 Herranen M, Wilklund U, Carlsson J O, Hogmark S, Corrosion behaviour of Ti/Tin multilayer coated tool steel, Surf. Coatings Technol., 1998, 99: 191

175 Wilklund U, Hedenqvist P, Hogmark S, Multilayer cracking resistance in bending, Surface and Coatings Technology, 1997, 97: 773

176 Wen L S, Huang R F, Guo L P, Microstructure and mechanical properties of metal/ceramic Ti/TiN multilayers, J. Magnetism and Magnetic Materials, 1993, 126: 200

177 Shinn M, Hultman L, Barnett S A, Growth, structure and microhardness of epitaxial TiN/NbN superlatices, J. Mater. Res., 1992, 7 (4): 901

178 Zeng X T, Tin/NbN superlattice hard coatings deposited by unbalanced magnetron sputtering, Surface and Coatings Technology, 1999, 113: 75

179 Tavares C J, Rebouta L, Riviere J P, Pacaud J, Garem H, Pischow K, Wang Z, Microstucture of superhard (Ti, Al) N/Mo multilayers, Thin Solid Films, 2001, 398/399: 397

180 Rainforth W M, Leonard A J, Perrin C, Bedolla A, Wang Y, Jones H, Luo Q, High resolution observations of friction-induced oxide and its interaction with the worn surface, Tribology International, 2002, 35: 731

181 李成明，吕反修，唐伟忠．硬质纳米多层膜与复合膜的研究进展．首届中国热处理活动周，大连：8，2002，PⅡ-1

182 Veprek S, Surface and Coatings Technology, 1997, 97: 15

183 Veprek S, Thin Solid Films, 1998, 317: 449

184 Veprek S, Niederhofer A, Moto K, et al., In: Komarneni S, Parker JC, Hahn H, editous. Nanophase and nanocomposite materials Ⅲ. Warrendale: MRS; 2000. p321

185 Niederhofer A, Nesladek P, Mannling H D, et al., Surf. Coat. Technol., 1999, 120/121: 173

186 Ribeiro E, Malczyk A, Carvalho S, et al., Surf. Coat. Technol., 2002, 151/152: 515

187 Carvalho S, Rebouta L, Cavaleiro A, Thin Solid Films, 2001, 398/399: 391

188 Mitterer C, Mayrhofer P H, Beschliesser M, et al., Surface and Coatings Technology, 1999, 120/121: 405

189 Andrievski R A, J Mater Sci, 1997, 32: 4463

190 Engstrom C, Birch J, Hultman L, et al., J. Vac. Sci. Technol., 1999, A17: 2920

191 李金桂，肖定全．现代表面工程手册．北京：国防工业出版社，2000

192 张裕恒．超导物理．合肥：中国科学技术大学出版社，1997

193 张其瑞．高温超导电性．杭州：浙江大学出版社，1992

194 Bauer M, et al, IEEE Trans. on Appl. Supercond., 1998, 2: 2244

195 钟维烈．铁电体物理学．北京：科学出版社，1998

196 Chrisey D B and Huber G K, Eds., Pulsed Laser Deposition of Thin Films, Wiley, New York: 1994

197 功能材料及其应用编写组．功能材料及其应用．北京：机械工业出版社，1991

198 曲喜新，杨邦朝．电子薄膜材料．北京：科学出版社，1996

199 徐征，倪宏伟．现代功能陶瓷．北京：国防工业出版社，1998

200 贾德昌．电子材料．哈尔滨：哈尔滨工业大学出版社，2000

201 Lee J-G, et al, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2003, 267: 161

202 Watanabe M M, et al, J. Magnetic and Magnetic Materials, 1996, 159: 282

203 Teng M-Y, et al, J. Magn. Magn. Mater., 2002, 239: 338

204 Kiyomura T, et al, J. Appl. Phys., 2000, 88: 4768

205 Furuya A, et al, J. Magn. Magn. Mater., 1999, 193: 143

206 Shen J X, et al, J. Magn. Magn. Mater., 1995, 140/144; 2139

207 Hecker M, et al, J. Magn. Magn. Mater., 2002, 247: 62

208 钟智勇．真空科学与技术 .2000，20: 200

209 大越慎一．化学と工业，1999，52 (2): 124

210 Boer D J, et al, Microelectronics and Reliability, 1998, 38 (2): 281

211 Jung C O, et al, Thin Solid Films, 1999, 341: 112



212 Grill A, et al, J. Appl. Phys., 1999, 85 (6): 3314
213 Gadri R B, et al, Surface and Coatings Technology, 2000, 131: 528
214 Bett A, et al, Conf. Rec. IEEE Photo. Spec. Conf. 22th., Las Vegas, 1991, P137
215 Yang J, et al, 26th Photovoltaic Specialists Conference, California: American Solar Energy Publication, 1997
216 Guha S, et al, 25th Photovoltaic Specialists Conference, Austrilia: New Power Publication, 1996
217 Bethanie J H, et al, IEEE Transactions on Magnetics, 2000, 36 (6): 3957
218 Sahana M B, et al, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 2002, 92 (11): 6495
219 Pierson HO. Handbook of chemical vapor deposition. Park Ridge (NJ): Noyes; 1992
220 Prelas M. A., Popovici G., Bigelow L. K., Handbook of Chemical Vapour Deposition, Marcel Dekker Inc., New York, 1999
221 Yasuda T, Ihara M, Miyamoto K, et al, "Gas Phase Chemistry Determining the Quality of CVD Diamond," Proc. 11th. mt. Conf. on CVD, (K. Spear and G. gullen eds), pp134~140, the Electrochem. Soc., Penungton, NJ, (1990)
222 Pehrsson P E, F. G, Gelii, and J. E. Butler, in Diamond Films and coatingss, Chapter 3, edited by R. F. Davis, Park Ridge, NJ: Noves Publications, 1993, p68
223 Garison B J, Dawnhashi E, Srivastava D and Brenner D W, "Molecular dynamics simulation of dimmer opening on diamond {001} (2x1) surface, Science, 1992, 235: 835
224 Bachmann P K, Leers D and Lydtin H, Toward a general concept of diamond chemical vapor deposition, Diamond and Related Materials, 1991, 1:1
225 Patterson D E, Chu C J, Bai B J, et al, Thermalchemical vapor deposition of diamond in a carbon-holohen-oxygen and/or sulfur atmospheric hot wall reactor, in: Applications of Diamond Films and Related Materials, Y. Tzeng et al eds., New York: Elesevier, 1991, p569
226 Lu F X, Zhong G F, et al., A New Type of DC Arc Plasma Torch for Low Cost Large Area Diamond Deposition, Diamond and related Materials, 1998, 7/6,: 737
227 Angus J C. Diamond and diamond-like films. Thin Solid Films, 1996, 216: 126
228 Muranaka Y, Yamashita H and H. Miyadera, Worldwide Status of Low Temperature Growth of Diamond, Diamond Films and Technology, 1995, 5 (1): 1
229 Gruen D M, Liu S, Krauss S R and Pan X, J. App!. Phys. 1994, 75: 1758
230 Gruen D M, Annual Review of Materials Science, 1999, 29: 211~259
231 付一良，吕反修，王建军，钟国仿，王亮，杨让．稀土金属抛光金刚石膜技术．高技术通讯，1996，6 (1): 1
232 Blachili A, Kolawa E, Vadersande J W and M. A. Nicoler, Proc. 3rd Int. Conf. on Appl. of Diamond Films and Related Materials, A. Feldman, Y. Tzeng, et al., eds., Washington: NIST Special Publication 885, 1995: 157
233 吕反修等．化学气相沉积金刚石涂层硬质合金工具新工艺．中国发明专利，ZL 93 1 19434.2，1998
234 Glozman O, Berner A, Sechtman D, et al, Influence of Cr-N interlayer properties on the initial stages of CVD diamond growth on steel substrates, Diamond and Related Materials, 1998, 7: 597
235 Qi Hua Fan, Fernanders A and Gracio J, Diamond coating on steel with a titanium interlayer, Diamond and Related Materials, 1998, 7: 603
236 Liao X N, Lu F X, Wang J J and Yang R, Direct Deposition of Diamond Films on Low Carbon Steel Substrate, C. Phys, Letts., 1994, 11 (12): 782
237 Peng X L and Clyne T W, Formation and adhesion of hot filament CVD diamond films on titanium substrates, Thin Solid Films, 1997, 293 (1-2): 261
238 Shima R, Chakk Y, Folman M, Hoffman A, Heterogeneous chemical effects in the deposition of CVD diamond, Diamond and Related Materials, 1998, 7: 182
239 Koidl P, Wild C, Woerner E, et al, Chemical vapor deposited diamond films fpr optical and thermal applications, Proc. 1st Int. Diamond Symposium, Seoul, Korea, 5~7 November 1996: 3
240 Boudreaux P J, Thermal Aspects for High Performance Packaging with Synthetic Diamond, Proc. 3rd Int. Conf. on Appl. of Diamond Films and Related Materials, A. Feldman, Y. Tzeng, et al., eds., Washington: NIST Special Publication 885, 1995: 603
241 Harris D C, Int. Conf. on Appl. of Diamond Films and Related Materials, Diamond Optics: Status for Infrared Applications, A. Feldman, Y. Tzeng, W. A. Yarborough, M. Yoshikawa and M. Murakawa eds., Washington, NIST Special Publication 885, 1995: 539
242 Lu F X, Tang W Z, Huang T B, et al, Diamond and Related Materials, 2001, 9~10: 551
243 Sevage J A, Wort C J H, Pickles C S J, et. al,. Proceedings of the SPIE Window and Dome Technologies and Materials Symposium, Orlando, Florida, April 1997, SPIE Volume 3060: 144
244 Feldman A and Robins L H, Application of Diamond Films and Related Materials, eds Y. Tzeng, M. Yoishikawa, et al., New York, 1991: 181
245 Jiang X. and Klages C P, Heteroepitaxy of diamond on silicon, Ceramics International, 1996, 22 (5): 443
246 Koizumi S and Kamo M, et al., Growth and characterization of phosphorus doped n-type diamond thin films, Diamond and Related Materials, 1998, 7 (2~5): 540
247 Makoto Kasu, Naoki Kobayashi, Diamond and Related Materials, 2003, 12: 413
248 Isberg J, Hammersberg J, Twitchen D J, A. J. Whitehead, Diamond and Related Materials, 2004, 13: 320
249 Zhimov V V and Hren J J, Electron Emission from Diamond Films, MRS Bulletin September, 1998: 42
250 Dreifus D L, Holmes J R and Stoner B R, Diamond Transistors and Circuits, Int. Conf. on Appl. of Biamond Films and Related Materials, A. Feldman, Y. Tzeng, W. A. Yarborough, M. Yoshikawa and M. Murakawa eds., Washington, NIST Special Publication 885, 1995: 71
251 James E. Butler and Hertry Windischmann, Developments in CVD Diamond in the Past decades, MRS Bulletin, September, 1998: 52
252 Glass J T, Fox B A, Dreifus D L and Stoner B R, Diamond for Electronics: Future Aspects for Diamond SAW Devices, MRS Bulletin, September, 1998: 61



253 Aleksov A, Kubovic M, Kaeb N, et al, Diamond and Related Materials, 2003, 12: 391

254 Aleksov A, Kubovic M, Kasu M, et al, Diamond and Related Materials, 2004, 13: 23

255 张裕恒．超导物理．合肥：中国科技大学出版社，1997

256 刘益民，朱建国，肖定全．铁电薄膜的制备、表征及其应用．物理．1992，21：671

257 Xiao D Q, Zhu J G and Qian Z H. Ferroelectric Integrated Thin Films, Ferroelectrics, 1994, 152: 175

258 Araujo C P, Scott J F and Tailor G W. Ferroelectric Thin Films: Synthesis and Basic Properties. Gordon and Breach Publishers, Amsterdam, 1996

259 杨邦朝．电子薄膜材料．北京：科学出版社，1996

260 庄大明，张弓，刘家俊．功能薄膜的研究现状与应用前景．中国表面工程，2001，4：1～10

261 王占国．信息功能材料的研究现状和发展趋势．化工进展，2004，23（2）：117～126

262 Hiroyuki Noguchi, Sadao Takeuchi, Masao Murakawa, Application of platelet CVD diamond to micromachine elements, 2003, 163～164: 566～570

263 Xue Yuan and Gu P., A review of prototyping technology and systems, Computer-Aided Design, 1996, 28 (4): 306～318

364 Manfred Glesner, Andreas Kirschbaum, State-of-art of the rapid prototypying for mechatronic system, Mechatronics, 2002, 12: 987～988

365 余维斌，黄坤火，柯大华．聚焦离子束原理及其在半导体工业中的应用．电子工业专用设备，2003，106：70～73

266 张兴旺，邹云娟，严辉，陈光华．B-C-N 系超硬材料研究进展．无机材料学报，2000，15（4）：576～583

267 Bunshah R. Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings, 2nd Ed., Noyes Publications, Westwood, 1994

268 Smith D L. Thin Film Deposition, McGraw-Hill Inc., New York, 1995

269 李金桂，肖定全主编．现代表面工程设计手册．北京：国防工业出版社，2000

270 ULSI semiconductor technology atlas/Chij-Hang Tung, George T. T. Sheng, Chih-Yuan Lu.. Hoboken, NJ: John Wiley, 2003

271 （美）Stephen A. Campbell 著．微电子制造科学原理与工程技术．曾莹等译．北京：电子工业出版社，2003

272 Varhue W. "Low Temperature Growth of Si by PECVD," Solid State Technology, 1996, 6: 163～170

273 Venkatesan M and Beinglass I. "Single-Wafer Deposition of-Polyerystalline Silicon," Solid State Technology, 1993, 3: 49～53

274 Korczynski E. "GaAs Chips Compete in a Comfortable Niche," SolidState Technology, 1995, 11: 58～60

275 Goossens A, Kelder E and Schoonmari J. "The Stabilization of Si Photoelectrodes by a Boron Phosphide (BP) Protective Optical Window," Proc. 11th. Conference on CVD, (K. Spear and G. Cullen, eds.), pp. 567～572, Electrochem. Soc., Pennington, NJ 08534 (1990)

276 Hillman J, et al. "Integrated CYD Titanium and Titanium Nitride Process for Sub-0.5 m Metallization", Solid-State Technology, 1995, 7: 147～152

277 Singer P. "Filling Contacts and Vias, A Progress Report," SemiconductorInternaltional, 1996, 2: 89～94

278 Victorial Shannon and David C Smith. "Copper Interconnects for High-Volue Manufacturing", Semiconductor International, May, 2001

279 Singer P. "The Multiple Challenges of Tungesten Deposition," Semiconcuctor International, 1992, 8: 36～39

280 Rossnagel S M. Directional and ionized physical deposition for microelectronics applications, J. Voc, Sci. Techool. 1998, B (5): 161

281 Gopalraja P and Forster J, Applly Physics Letters, 2000, 77: 35261

282 Sethuraman A, et al. "Copper vs. Aluminum, a Planarization Perspective," Semiconcutor International, 1996, 6: 177～183

283 Jain A, et al. "Recent Advances in Copper CVD," Semiconductor International, 1993, 6: 128～131

284 Anaya N, et al. "Copper Interconnection Technology for Silicon Large Scale Integrated Circuits," NTTR&D, 1996, 45 (4): 373～378

285 Li Baozhen, Sullvan, Timothy D, Lee, Tom C, Badami Dinesh, Reliability challenges for copper interconnects Reliability challenges for copper interconnects, Microelectronics reliability, 2004, 44: 365～380

286 Quinto D T. Technology Perspective on CVD and PVD Coated Netal-cutting Tools, Int. J.. Refractory Metals & Hard Materials, 1996, 14: 7～20

287 Schlund P, Kindermann P, Schulte R, et al. Mechanical behaviour of PVD/CVD-coated hard metals under cyclic loads, Int. J.. Refractory Metals & Hard Materials, 1999, 17: 179～185

288 Schlund P, Kindermann P, Sockel H-G, Schleinkofer U, Heinrich W, Gorting K, Mechanical behaviour of PVD-and CVD-coated hard metals under cyclic loads, Int. J.. Refractory Metals & Hard Materials, 1999, 17: 193～199

289 赵海波．国内外切削刀具涂层技术发展综述．工具技术，2002，36：4

290 佘建芳．山特维克可乐满公司切削刀具涂层技术的发展．稀有金属与硬质合金，2003，31（3）：51

291 王宝友，崔丽华．涂层刀具的涂层材料、涂层方法及发展方向．机械，2002，29（4）：63

292 Mitterer C, Holler F, Reitberger D, et al. Industrial applications of PACVD hard coatings, Surface and Coatings Technology, 2003, 163～164: 716～722

293 李忠厚，刘小平，徐重．刀具 PVD 技术的发展．工具技术．1999，33（2）：3

294 Mitterer C, Mayrhofer P H, Musil J, Thermal stability of PVD hard coatings, Vacuum, 2003, 71: 279～284

295 Hermann A. Jehn, Multicomponent and multiphase hard coatings for tribological applications, Surface and Coatings Technology, 2000, 131: 433～440

296 Shtansky D V, Lyasotsky I V, D' yakonova N B, et al. Comparative investigation of Ti-Si-N films magnetron sputtered using Ti_5si_3 + Ti and Ti_5Si_3 + TiN targets, Surface and Coatings Technology, 2004, 182: 204～214

297 Wu P, Zhou C Z, Tang X N. Microstructural characterization and wear behavior of laser cladded nickel-based and tungsten carbide composite coatings Microstructual characterization and wear behavior of laser cladded nickel-based and tungsten carbide composite coatings, Surface and Coatings Technology, 2003, 166 (1): 84～88

298 Lugscheider E, Bobzin K, Piñero C, Klocke F, Massmann T, Development of a superlattice (Ti, Hf, Cr) N coating for



cold metal forming applications, Surface and Coatings, Technology, 2004, 177 ~ 178: 616 ~ 622

299 Inspektor A, Oles E J, Bauer C E, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 1997, 15 (1 ~ 3): 49 ~ 56

300 Deuerler F, Lemmer Frank M, Pohl M, Heβing C. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2002, 20 (2): 115 ~ 120

301 Kaner J, Pedrazzini M, Hollenstein C, Diamond and Related Materials, 1996, 5: 217 ~ 220

302 Schneider D, Schultrich B, Burck P, et al. Diamond and Related Materials, 1998, 7: 589 ~ 596

303 Peter Panjan, Miha Cekada, Boris Navinsek. Surface and Coatings Technology, 2003, 174 ~ 175: 55 ~ 62

304 Miao J Q, Ph. D. Thesis, University of Science and Technoogy Beijing, 2004, China

305 J. H. Song, Ph. D. Thesis, University of Science and Technoogy Beijing, 2003, China

306 Tang W Z, Wang Q and Lu F X. Surface and Coating Technology, 2002, 153 (2 ~ 3): 298 ~ 303

307 Tang W, Wang Q and Lu F. Diamond and Related Materials, 2001, 9 ~ 10: 1700

308 Tang W, Wang Q and Lu F. Diamond and Related Materials, 2000, 9 ~ 10: 1744

309 罗明泉，俞平．常见有毒和危险化学品手册．北京：中国轻工业出版社，1992

310 欧洲共同体委员会国际化学品安全规划署．国际化学品安全卡手册．国家环境保护局组织翻译．北京：化工出版社，1996

311 周国泰．危险化学品安全技术全书．北京：化学工业出版社，1997

312 Pierson Houh O, Hand Book of Chemical vapour Deposition (Second edition), William Andrew Publishing LLC, Norwich: New York, Noyes Publications, USA, 1999



第 12 篇

高能束表面处理技术

主 编 左铁钏

编 写 左铁钏 陈 铠 肖荣诗 李 强
王智勇 陈继民 钱 鸣 陈 涛

审 稿 中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会





第 1 章　概　　述

1　高能束表面处理的能源

一般来说，能够供给材料表面≥10^3 W/cm² 功率密度的能源都可以称为高能束。从能源的种类看，可以用于高能束表面处理的，包括激光束、电子束、离子束、电火花、超高频感应冲击、太阳能和同步辐射等。表 12.1-1 显示了各种高能束能源的功率密度和相关参数的比较。根据各高能束能源的应用情况和发展前景，本篇将主要介绍激光束、电子束、离子束与金属材料表面的相互作用、相关处理技术、设备特点和应用。

表 12.1-1　各种高能束能源的功率密度和相关参数

类　型	功率密度 /W·cm^{-2}	峰值密度 /W·cm^{-2}	材料表面吸收的能量密度/J·cm^{-2}	处理能力 /cm^3·cm^{-2}	能源类型
激光束	10^4 ~ 10^8	10^8 ~ 10^9	10^5	10^{-5} ~ 10^{-4}	光
电子束	10^4 ~ 10^7	10^7 ~ 10^8	10^6	10^{-6} ~ 10^{-5}	电子
离子束	10^4 ~ 10^5	10^6 ~ 10^7	10^5 ~ 10^6	1 ~ 10	强磁场下微波放电
超声波	10^4 ~ 10^5	10^5 ~ 10^6	10^5 ~ 10^6	10^{-5} ~ 10^{-4}	超声波振动
电火花	10^5 ~ 10^6	10^6 ~ 10^7	10^4 ~ 10^5	10^{-5} ~ 10^{-4}	电气
太阳能	1.9×10^3	10^4 ~ 10^5	10^5	10^{-5} ~ 10^{-4}	光
超高频冲击	3×10^3	10^4	10^4	10^{-4} ~ 10^{-3}	电感应

2　高能束表面处理技术及其特点

2.1　高能束表面处理技术

采用 10^3 W/cm² 以上功率密度的高能束流集中作用在金属表面，通过表面扫描或伴随有附加填充材料的加热，使金属表面由于加热、熔化、气化而产生冶金的、物理的、化学的或相结构的转变，达到了金属表面改性的目的。这种加工技术称为高能束表面处理技术。

当高能束流辐射在金属材料表面时，无论是光能（激光束），还是电能（电子束和离子束）均可被材料表面吸收，并转换为热能。该热量通过热传导机制在材料表层内扩散，造成相应的温度场，从而导致材料的性能在一定范围内发生变化，从而实现对金属表面的不同处理。

当高能束加热材料的温度低于其熔点时，首先发生材料的固态加热现象，对于钢铁材料和其他具有固态相变的金属和合金而言，如高能束的加热温度超过材料的相变点，则将发生固态相变，钢铁材料将形成奥氏体，并在高能束停止照射作用之后，通过冷基体的自冷效应而实现自淬火硬化；当高能束的加热温度超过材料的熔点，材料处于液态，这将形成表面熔化层，在表面熔化层与基体相邻部位则是固态加热区，如果附以填充材料，则可以在金属表面形成合金层或冶金结合的表面熔覆层；当温度继续升高，即吸收的热量超过材料的升华潜热，则促使材料由固态直接转变为气态，可以实现材料表面的冲击硬化，此刻在材料表面不存在熔化层。

2.2　高能束表面处理技术的特点

1）高能束流能量密度高，可以在瞬间熔化或气化已知的任何材料，实现对难熔材料和高导热性材料在内的各种金属和非金属的加工。

2）能束热源作用在材料表面上的功率密度高、作用时间极其短暂，即加热速度快、冷却速度亦快，处理效率高。在理论上，高能束热处理的加热速度可以达到 10^{12} ℃/s。用不同的功率密度、不同的加热时间和能斑直径相互作用后，其高能束的加热效果是各不相同的，因此，一台高能束装置，例如电子束或激光束加工系统，通过调整其加热参数，可以在金属表面获得不同的加热效果从而形成不同的处理工艺。例如：表面淬火、表面重熔、表面合金化、表面熔覆、表面非晶化及表面冲击硬化等。

3）当高能束加热金属时，加热速度高达 5×10^3 ℃/s 以上，在如此高的加热速度下，金属共析转变温度 Ac_1 点上升 100℃以上，因此高能束淬火处理时允许金属表面温度在熔化温度和相变 Acm 点之间变化，尽管过热度较大，而不致发生过热或过烧现象。激光束、电子束、离子束经过聚焦后作用在金属表面上的特征几乎完全相同，例如高能束作用在金属表面，其过热度和过冷度均大于常规热处理，因此表面硬度也高于常规处理 5 ~ 10 HRC。

4）高能束表面处理对金属进行的是非接触式加热，没有机械应力作用。由于高能束加热速度和冷却速度都很快，因此热影响区极小、热应力很小、工件变形也小，可以应用在尺寸很小的工件、不通孔底部等用普通加热方法难以实现的特殊部位。

5）由于高能束加热速度快，奥氏体长大及碳原子和合金原子的扩散受到抑制，可获得细化和超细化的金属表面。

6）由于高能束流的斑点小、作用面积小，金属本身的热容量足以使被处理的表面骤冷，其冷却速度高达 10^4 ℃/s 以上，因此不需要任何冷却介质，仅靠工件自身冷却淬火即可保证马氏体的转变。而且急冷可抑制碳化物的析出，从而减少脆性相的影响，并能获得隐晶马氏体组织。

7）对激光束、电子束而言，高能束处理金属表面将会产生 200 ~ 800 MPa 的残余压应力，从而大大提高了金属表面的疲劳强度。

8）离子注入不像热扩散那样，会受到化学结合力、扩散系数和相平衡规律的限制，原则上，离子束对所有元素都可以进行掺杂，并且这种掺杂过程可以在室温或其附近温度条件下进行，不仅可以避免热扩散时高温过程的不良影响，而且可以注入那些用扩散法不易掺入的元素。

9）高能束加热的可控性能好，通过磁场或电场信号对激光束、电子束、离子束的强度、位置、聚焦等参数可用计算机精确控制，便于实现自动化处理。



10）高能束热源中，尤其是激光束的导向和能量传递最为方便快捷，与光传输数控系统结合，可以实现高度自动化的三维柔性加工；并且可以远距离传输或通过真空室对特种放射性或易氧化材料进行表面处理。因此被誉为“未来制造系统共同的加工手段”。

2.3　高能束表面处理技术的比较

（1）激光束加热与电子束加热

激光的英文名字是 laser（light amplification by stimulate demission of radiation），其含义是受激辐射的光放大。用这种光对材料进行辐射时，可使材料表面的温度瞬时上升至相变点、熔点甚至沸点以上。电子束是被高压电场加速而获得很高的动能，再在磁场聚焦下成为高能密度电子束。当它以极高的速度冲击到材料表面极小面积上时，其能量大部分转变为热能。两者的加热机理虽然不同，但是都可以把大于千瓦级的能量集中到直径很小的点内，从而获得高达 10^9 W/cm^2 左右的功率密度。如此高的功率密度，可使被作用的材料部位在几分之一秒内升高到摄氏几千度以上，当热量还没有来得及传导扩散时，就可把局部材料瞬时熔比、气化及蒸发。所以，两者都可以对材料进行局部淬火、熔覆、重熔、合金化、非晶化、冲击硬化等表面处理。

电子束表面处理与激光束表面处理技术有上述许多相似之处，但两者也存在许多差异。

1）加工工艺比较　激光束与电子束的形成机制不同，前者是光子流，后者是电子流，其工艺特点的不同如表12.1-2所示。

表 12.1-2　激光束与电子束表面处理的工艺特性比较

性　　质	电子束（60～150 keV）	激光束（CO_2）
束流功率/kW	0～100	0～20
功率密度/W·cm^{-2}	≤10^7	≤10^7
最大频率/kHz	>100	>200
载能体的作用深度/μm	10～40	<1
表面吸收率/%	75/钢、85/铝（不依赖工件表面状态）	5～10（强烈依赖工件表面状态）
气化和等离子体对吸收能量影响	轻微	强烈
束流形成过程的反应	平静	强烈
工作介质	电力	电力、各种气体
总能量效率（能量功率/设备的输入功率）/%	30～75（随束流增大而增大）	≤10

表12.1-3对火焰表面强化技术、感应表面强化技术、激光表面强化技术和电子束表面强化技术进行了综合比较。如果以好、中，差进行综合评分，（好为+1分，中为0分，差为-1分），则火焰表面强化技术得-4分、感应表面强化技术得-2分、激光束表面强化技术得+8分、电子束表面强化技术得+8分。四种工艺方法相比，激光束与电子束表面处理得分相当，具有明显的优势，但又各有侧重。

表 12.1-3　各种表面强化技术的综合比较

项　目	火焰表面强化		感应表面强化		激光表面强化		电子束表面强化	
	评价	得分	评价	得分	评价	得分	评价	得分
空间分辨率	●	-1	●	-1	X	+1	X	+1
易掌握性	O	0	●	-1	O	0	O	0
强度变化	●	-1	O	0	O	0	X	+1
低投资成本	X	+1	X	+1	●	-1	●	-1
工艺制定	X	+1	X	+1	O	0	●	-1
灵活性	O	0	●	-1	X	+1	O	0
低变形量	●	-1	●	-1	X	+1	X	+1
自冷淬火	●	-1	●	-1	X	+1	X	+1
强化结果	●	-1	O	0	X	+1	X	+1
表面氧化	●	-1	O	0	O	0	X	+1
大型工件处理	X	+1	X	+1	O	0	●	-1
单件处理	X	+1	●	-1	O	0	X	+1
复杂形状零件	O	0	●	-1	X	+1	X	+1
薄小零件	●	-1	O	0	X	+1	X	+1



续表 12.1-3

项　目	火焰表面强化		感应表面强化		激光表面强化		电子束表面强化	
	评价	得分	评价	得分	评价	得分	评价	得分
大批量生产	●	-1	X	+1	X	+1	X	+1
工业价值	O	0	X	+1	X	+1	X	+1
综合评价	-4 分		-2 分		+8 分		+8 分	
备　注	好：X　中：O　差：●							

2）加热效果比较　图 12.1-1 是在 30Cr2MoV 合金结构钢表面上，电子束与激光束的熔化效率的比较。显而易见，电子束的熔化效率大于激光束的熔化效率。当给定能束的功率为 1.52 kW 时，电子束重熔深度为 3.44 mm，而激光束重熔深度仅 0.41 mm。反之当给定重熔深度为 0.70 mm 时，电子束的功率仅需 850 W，而激光束的功率高达 2 300 W。产生这种现象的原因在于当高能束作用在金属表面形成熔池时，表面金属很容易气化形成等离子体，对于电子束而言，这种气体没有实际意义，它不影响电子束穿过这层气体继续作用于熔池。但这种气体对激光束具有强烈的吸收作用，因此，极大地影响激光束与熔池的作用，甚至使金属表面产生对激光束吸收的屏蔽效应。故电子束的熔化效率大于激光束的熔化效率，并且能束的功率越大，这种熔化效率的差别亦越大。而且能束的功率越大，越容易形成等离子体并且等离子体的密度越高。

（2）离子束加热与电子束加热

离子束和电子束基本类似，都是在真空条件下将离子源产生的离子束经过加速、聚焦、使之作用在材料表面。所不同的是，除离子与电子的电荷相反带正电荷外，主要是离子的质量比电子要大千万倍。例如，氢离子的质量是电子的 7.2 万倍。由于质量较大，故在同样的电场中加速较慢，速度较低；但一旦加速到较高速度时，离子束比电子束具有更大的能量。高速电子在撞击材料时，质量小，速度大，动能几乎全部转化为热能，使材料局部熔化、气化，它主要通过热效应完成。而离子本身质量较大，惯性大，撞击材料时产生了溅射效应和注入效应，引起变形、分离、破坏等机械作用和向基体材料扩散，形成化合物产生复合、激活的化学作用。离子束处理技术主要有离子束刻蚀、离子束镀膜、离子镀、离子注入的四种，其中前 3 种都是利用离子的溅射效应，最后一种则是基于离子注入效应。

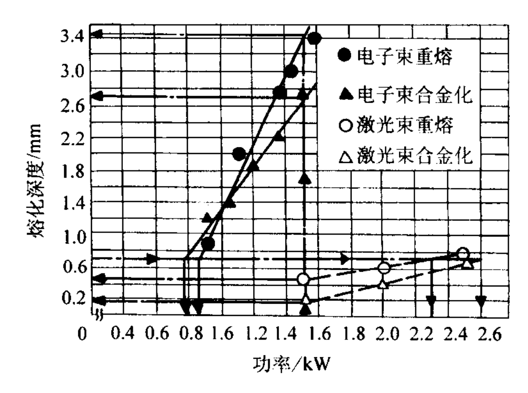


图 12.1-1　电子束与激光束的熔化效率的比较
扫描宽度 8 mm；扫描速度 3 mm/s

编写：左铁钏（北京工业大学）

第2章　电子束表面处理技术

1　电子束表面处理技术主要特点

采用电子束的金属材料表面处理技术具有以下一些明显的特点。

1）电子束的加热和冷却速度快。将金属材料表面由室温加热至奥氏体化温度或熔化温度仅几分之一到千分之一秒，其冷却速度可达 10^6 ~ 10^8 ℃/s。

2）电子束表面处理设备整体结构相对简单。电子束靠磁偏转进行移动、扫描，而不需要工件转动、移动和类似于激光的光传输机构。

3）电子束与金属表面偶合性好。电子束入射金属材料表面的时候，除入射角 3°~4°的特小角度外，电子束与表面的偶合不受反射的影响，能量利用率可达到90%以上。因此电子束处理工件前，工件表面不需加吸收涂层。

4）电子束能量的控制比较方便，通过灯丝电流和加速电压很容易实施准确控制，根据工艺要求，很容易实现计算机控制。

5）电子束加热时，材料表面的熔化层至少几个微米厚，这会影响冷却阶段固-液相界面的推进速度。电子束加热时能量沉积范围较宽，而且约有一半电子作用区几乎同时熔化。

6）电子束加热的液相温度相对于激光加热偏低，因而温度梯度较小。

7）电子束是在真空中工作的，以保证在处理中工件表面不被氧化，并得到纯净的表面处理层。但由此也带来许多不便，例如工件尺寸受真空室的限制，尤其是对大批量流水线生产来说更是无法接受。因此，目前电子束淬火、电子束合金化及电子束熔覆技术只在一些很小的工业领域中得到应用。

8）当使用电压超过 150 kW 时，电子束易激发 X 射线，使用过程中应注意防护。

2　电子束与材料的相互作用

2.1　电子发射

可以采用两种方法使电子脱离原子的束缚变成自由电子：

1）使用高的能量加热或照射物体。

2）把物体放在强电场内，会显著降低束缚电子的势垒。

一般，我们把上述方法发射出的自由电子按其产生的方法分为热电子、光电子、场电子和二次电子。放射性物质发射出的电子称为 β 粒子。而在气体状态，电子发射由气体原子的离子化来实现：即热电离、光电离和碰撞电离。用于金属表面改性的电子束设备利用的是热电子、二次电子和气体电离。

2.2　热电子发射

当向固体表面施加热能时所产生的自由电子就形成了热电子发射过程。因为物体吸收热能后会使电子通过碰撞吸收动能，当这种能量达到一定程度，电子就会脱离物体。

热发射电流密度 J_e 与发射体的绝对温度 T 的关系如式 12.2-1 所示，该公式就是 1914 年推出的理查森—杜什曼方程，即理论推导出的热电子发射方程。

$$J_e = aT^2 e^{-\frac{A}{kT}} = aT^2 e^{-\frac{e\varphi}{kT}} \ (\mathrm{A/cm^2}) \qquad (12.2\text{-}1)$$

式中，a 为发射常数，$\mathrm{cm^2 \cdot K^2}$，取决于材料性能和发射体表面的条件，其理论值与实测值为 $a_{pract} = 30 \sim 120$ A，$a_{theory} = 4pemk^2/h^3 = 1.2 \times 10^6$ A；m 为电子质量，9.109×10^{-31} kg；h 为普朗克常数，6.2×10^{-34} J·S；e 为电子电荷，1.602×10^{-19} C；$A = e\varphi$ 为逸出功，eV；k 为玻耳兹曼常数，8.6×10^{-5} eV/K；kT 为电子的平均能量。

为了得到理想的热电子发射电流密度，一般认为该值为 $(0.1 \sim 1.5) \times 10^{-8}$ A/cm²，很重要的一点是发射阴极材料要能承受 2 400 ~ 2 700℃。因此，适于作为发射阴极的材料并不多，只有具有高熔点的纯金属、硼化物和氧化物才能胜任。目前用于金属表面强化的电子束设备中的阴极材料主要有钨、带有钍或六硼化镧涂层的碳化钨，在后一种情况下，获得上述理想电流密度的温度可降为 1 600 ~ 2 000 K。实际上，热电子发射的电流大小受到许多因素的影响，例如材料的种类和性能及热处理状态等，其电流值一般在 10^{-6} ~ 5 A。

2.3　电子的加速

利用电场可以很容易地为热发射电子提供足够的能量使其加速。这种电场对电子提供的作用力（N）为

$$F_E = -eE \qquad (12.2\text{-}2)$$

式中，F_E 为电场力，N；E 为电场强度，V/m；e 为电子电荷（−e 表示电子带负电荷）。

在真空条件下，电场的作用用 eU 表示，可转变为电子的动能。

$$eU = \frac{mv^2}{2} \qquad (12.2\text{-}3)$$

式中，U 为加速电压，V；v 为电子运行速度，m/s。

那么，由 n 个电子组成的束流所具有的能量即为

$$E_w = neU \qquad (12.2\text{-}4)$$

通过式（12.2-3），可以确定电子运行速度（m/s）和加速电压的关系

$$v = \sqrt{\frac{2e}{m}U} = 5.932 \times 10^5 \sqrt{U} \approx 6 \times 10^5 \sqrt{U} \qquad (12.2\text{-}5)$$

电子的能量取决于加速电压，通过电子枪，电子可以获得速度和能量。在电子枪中，加速电压可以达到 200 kV，此时电子的速度可以达到光速的 0.7 倍。一般常用的电子束表面强化设备的加速电压为 60 ~ 180 kV 。

由于电子不但具有微粒性，还具有波动性，因此，可以用波的运动方程来表示电子的行为。德布罗意（L.V.de broglie）1924 年提出了电子的波长和电子速度以及加速电压的关系：

$$\lambda = \frac{h}{mv} \approx 10^{-10}\sqrt{\frac{150}{U}} \qquad (12.2\text{-}6)$$

式中，λ 为波长，m；U 为加速电压，V。

从式中可以看出，电子的波长取决于电子的运行速度及加速电压。例如，加速电压 U = 1 500 V 时，波长为 10 pm（10^{-11} m）。可见，电子的波长很短，仅为可见光的十万分之一左右。电子波长与加速电压的关系如表 12.2-1 所示。

表 12.2-1　电子波长与加速电压的关系

加速电压/kV	60	80	100	120	140	160	180
电子波长/pm	4.87	4.17	3.70	3.35	3.07	2.85	2.66



2.4　电子束的控制

通过改变加速电压 U，加速电压是阴极和阳极之间的电位差，根据等式（12.2-2）会产生一种作用于电子上的力。这种力不仅作用于电子同时通过附加的电场产生一种附加的力，这种力具有与场强 E 不同的空间位向。在电子束加热设备中，附加电场形成了特殊的电子-光学系统，其中电极系统被称为电子透镜。在电场力的作用下电子将沿着一条特定的路径运动。电子束即使在脉冲状也可以被聚焦和离焦、弯曲、加速和减速。但是，在电子偏转系统中，电子束对于偏转电压所产生的偏移量，反应敏感性较低。

除了电场，磁场也作用于电子，该磁场力称为罗仑兹（H.A.Lorentz）力，由下式表示。

$$Fm = -e(\boldsymbol{U}\times\boldsymbol{B});\quad Fm = evB\sin\varphi \qquad (12.2\text{-}7)$$

式中，Fm 为磁场作用于电子的力，N；v 为电子速度，m/s；B 为磁感应强度，T；φ 为电子速度矢量和磁感应矢量的夹角。

在磁场中，磁场作用力 Fm 的方向同时垂直于 $\boldsymbol{V}$ 和 $\boldsymbol{B}$，可以使电子束沿工件表面产生横向运动，这可以由一个极偏移系统来实现。该系统为环形轭状物，电软磁材料制成，具有4个极靴，极靴里面分布线圈，通过改变流经线圈的电流，极靴的磁势被改变了。于是，磁感应方向、电子束的偏移方向就是二个不同的方向，即工件表面的 X 和 Y。与电场的情况不同，磁场不能改变电子的能量，只改变电子的运动方向，这是非常重要的特点。电磁透镜和电磁偏转系统正是利用了这一原理。

电子沿夹角 ϕ 进入磁场，电子的移动可以沿着一个圆或是螺旋线（图12.2-1）运动。在电磁透镜形成时，磁的系统被广泛实际用于聚焦和电子束偏移的控制。

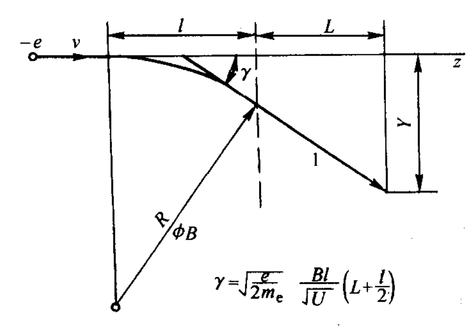


图12.2-1　在磁场中电子束的偏移

1—偏转的电子束；l—偏转线圈的有效长度；
L—偏转区边缘到目标的距离；γ—电子路径的偏移角；
R—电子路径的曲线半径；Y—作用点相对于目标的偏移量

沿着电子束的轴线产生的具有旋转对称的磁场，使电子在聚焦点上聚焦，一般称为电子斑点。改变沿垂直于工件表面的斑点位置，使电子束在工件表面上或工件表面下（图12.2-2）进行聚焦，可以改变作用于工件表面的能量密度。

2.5　真空

电子在与气体碰撞过程中，会把他们的能量传递给气体粒子，根据气体动力学理论，在气体中，电子束的自由路程平均长度可由下式表示

$$\lambda = \frac{4\sqrt{2}}{\pi n\sigma^2} \qquad (12.2\text{-}8)$$

式中，λ 为电子束在气体中的自由程，m；n 为气体的摩尔浓度；σ 为通过移动的电子激活被离子化气体的原子，其值

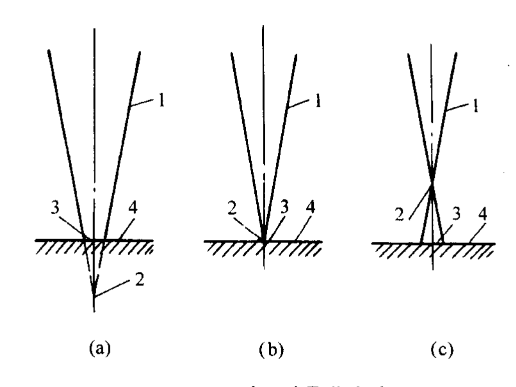


图12.2-2　电子束聚焦方法

1—电子束；2—电子束焦点；3—电子束作用点；4—工件表面

取决于电子的能量，并假设为在能量5～200 eV时电子能量的最大值。

气体的克分子浓度取决于压力，压力越低，气体的摩尔浓度越低，其结果是电子的自由程更长。例如，在定温空气中压力为 $p = 133$ Pa，$\lambda = 0.266$ mm，而在 $p = 10^{-2}$ Pa，$\lambda = 2.66$ m。

根据以上理论，如果要使电子加速，例如采取热发射方法就必须使该电子处于最大自由程状态。自由程越长，电子所具有的能量越高。

因此，真空是电子设备的一个重要的特点。电子设备的最低真空（最大压力）是几个Pa。软真空（如133 Pa）很容易获得并保持。但是却对设备的寿命有不良的作用，可能会由于残余气体的离子化而破坏电极间的空间。所以常用的是高真空，其范围是 $10^{-3}\sim10^{-6}$ Pa。为了完成某些实验研究，可以把电子束从真空室引导至大气中，在空气中电子束的路径一般低于20 m。

2.6　电子束和材料相互作用机理

在电子束处理中，所使用的电子束形式及扫描方法可能不同，但是电子束加工材料的反应特点是相同的。束流中的电子可以偏转、吸收或输送。从而在被撞击的材料引起二次电子发射，或造成原子的激发和离子化，还会引起X射线和 γ 射线辐射，这主要取决于电子能量和被撞击材料的性能。

在上述多种情况下，电子的动能被转变成了其他形式的能。如果主要转变成了热能，我们称其为热加工过程，这种过程主要用于表面工程。

被加速的电子到达工件表面，在穿透工件表面的过程中会很快减速。一个单独的电子会在材料的晶格、单个原子、粒子之间运动，其结果是这些粒子的电场被破坏了，产生原子和粒子的迁移，他们振动的振幅会加剧，从而使温度显著提高，于是加工材料在电子激活的区域被加热。

被称为一次电子的电子在穿透加工材料时，与加工材料的电子发生碰撞。这些电子可能是自由电子也可能是晶格中的束缚电子。于是一部分被称为二次电子的电子被从材料中激发出来（图12.2-3），这种现象称为二次发射。一次电子是由阴极发射的，而其他的电子由于碰撞可以被从原子中激发，它们可以穿越轨道进一步远离原子核，这些电子发出X射线电磁辐射。

材料的加热是由于材料晶格的电子弹性和非弹性碰撞所产生的，是材料对电子束的能量吸收结果。在能量吸收的过程中能量的交换区位于加工材料的表面，并且瞬间就进入材料表面下面。能量交换区的大小取决于加工材料中电子的弥散程度。由于碰撞，电子的初始高能量被降低了。在穿透路



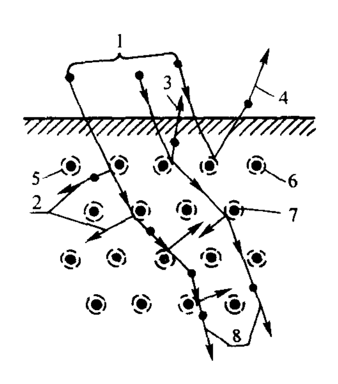
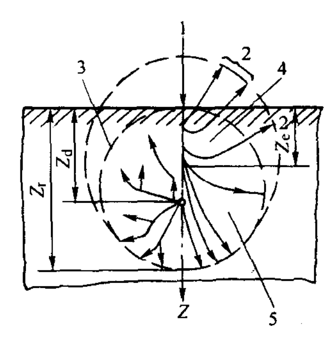


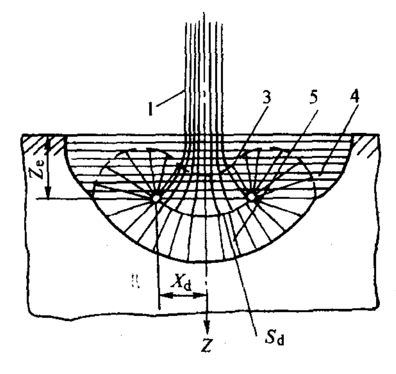
图 12.2-3　电子束与材料相互作用示意图

1—电子束（简单进入）；2—二次电子（反冲进入）；
3—二次电子发射；4—反冲电子；5—原子核；
6—电子轨道（shell）；7—热激发；8—电子的穿透（扩散）

径的开始部分，电子束的发散程度很小，这种发散度随着电子能量的降低而增大，并在深度 Z_d 时达到最大。电子束能量的最大部分在深度 Z_e 时被吸收，该位置位于材料表面之下（图 12.2-4）。由于束流中的电子与材料晶格中的电子的多重碰撞，使电子的平均能量降低并逐渐达到与工件材料中电子的能量相等。当聚焦斑点为一个点时，束流电子相对于在直径 Z_f（图 12.2-4a）区的材料电子失去了剩余的全部能量。从理论上讲，这样的表面限制了电子束与加工材料的相互作用。这种表面和相对来讲较大的电子束斑点的情况可以用不同的模型来加以说明（图 12.2-4b）。



(a) 具有很小电子束斑点的模型



(b) 具有较大电子束斑点的模型

图 12.2-4　电子束与材料相互作用模型

1—电子束；2—反冲电子；3—束流电子小角度碰撞的弥散区；
4—束流电子大角度碰撞的弥散区；5—束流电子扩散分散区；
Z_d—束流电子最大的弥散区；Z_r—束流电子穿透的最大深度；
Z_e—束流电子失去很大部分能量的最大深度；
S_d—电子最大的分散面和它的坐标

假设电子束具有一个确定的波长，那么电子束就可以作为一种具有确定波长的电磁波来看待。这样，我们就可以像计算微波的传导一样计算电子束可能穿透材料的深度，因为电子波的波长很小，所以电子束穿透材料的深度也很小。实际上，电子束的全部能量都在材料的表层下转变为热量。这个层的厚度可以用下式确定：

$$Z_r = 10^{-12}\frac{U^2}{\rho}K \tag{12.2-9}$$

式中，Z_r 为束流电子可穿透的最大深度，cm；K 为经验系数，$K=2.1$；ρ 为材料密度，t/m³；U 为加速电压（V）。

电子穿透材料的深度随加速电压的增高而增加，随材料密度的增加而降低（图 12.2-5）。如果加速电压为 10 kV、20 kV、50 kV 和 100 kV，则在钢中的穿透值分别为 0.3 μm、1.05 μm、6.1 μm 和 27 μm，在铝中的穿透深度值分别为 0.8 μm、3.1 μm、19.4 μm 和 80 μm。

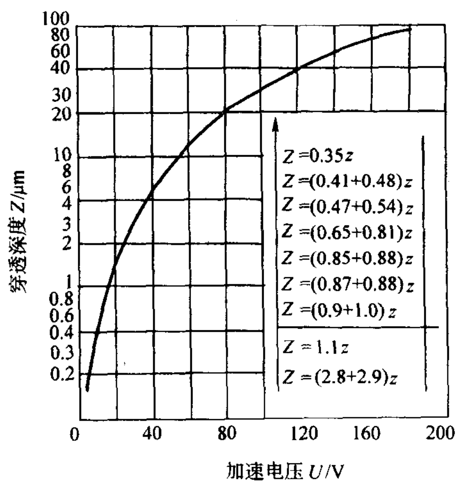


图 12.2-5　电子在铁中的穿透深度与加速电压的关系

当加速电压为 30～50 kV 这一常用范围时，在黑色金属表面电子穿透的深度从几个微米到 40 多个微米。加速电压越高，电子穿透受热金属或熔化金属的深度越大。

电子束横截面电流密度 I_w 的分布是正常的高斯型，束流中功率密度的分布与电流密度的分布成正比。沿电子束进入材料厚度方向 Z 释放的能量密度分布也可近似地用高斯曲线表示，因此，作为电子束和材料的反应结果，所产生的热，其分布具有正交体积分布（normal/volumetric）的特点（见图 12.2-6）。

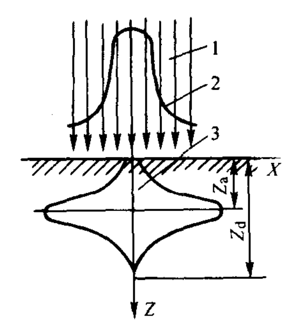


图 12.2-6　由于电子束反应在材料内部形成的热源示意图

1—电子束；2—束流中电流（或功率）密度的分布；
3—能量（或功率）密度在材料内部的耗散分布

2.7 电子束加热的效率

电子束所具有的功率可由下式确定

连续束流　$P_{cb} = IU$　(12.2-10)

脉冲系统　$P_{pb} = IU\tau_p f_p$　(12.2-11)

式中，P_b 为电子束功率，W；P_{cb}为连续功率，W；P_{pb}为脉冲功率，W；I 为电流密度，A；U 为加速电压，V；τ_p 为脉冲宽度，s；f_p 为脉冲频率，1/s。

如前所述，在电子束作用的材料表面，电子束可以被反射，吸收或传输。在表面工程中，使用电子束的主要目的是对材料的表面进行加热。一般电子束加热的材料厚度要大于电子束穿透深度许多倍，以使电子流不会穿透所加热的材料（图 12.2-7）。

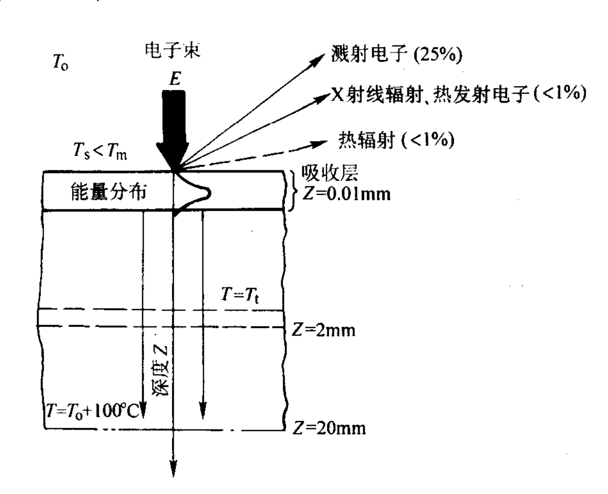


图 12.2-7　材料的加工表面与电子束的相互作用以及束流能量的平均分布

T_s—表面温度；T_m—熔点；T_t—转变温度；T_o—环境温度

因此，在材料工作面上所消耗的功率包括两部分，一部分是电子束所携带的能量（UI），另一部分是与工件加热无关的能量损耗。

由电子束产生的能量损耗可包括以下几个方面。

1）由于电子和气体粒子及带电粒子的碰撞，电子束从电子枪到加工工件表面运动过程中要损失能量。此种能量的损失程度取决于真空室内的压力及电子束运动路径的长短，其值为 $P_p = 1\% \sim 10\%$。

2）并不是所有的电子都会被加工材料的表面所吸收，由于弹性碰撞的结果，一部分电子被反射掉了。由于反射损失的能量 $P_r = 10\% \sim 30\%$（一般为 25%）。大部分被反射的电子会对真空室产生有害的加热。

3）当材料被加热到高温时在加热的材料表面，电子束会产生二次电子发射（P_e）和加热区的热电子发射（P_t）。这两部分功率损耗一般忽略不计。

4）电子在材料中受阻时伴随 X 射线的发射，并且受热材料的原子激发正是 X 射线辐射源。一般受到影响的能量损失 $P_x = 0.1 - 3\%$，不超过电子束流总能量的 1%。

所以，电子束的加热功率 p_h 可由下式计算

$$p_h = IU - P_{loss} = IU\ (P_p + P_r + P_e + P_t + P_x) \quad (12.2\text{-}12)$$

而电子束用于材料加热、熔化和可能的蒸发的有用功率，可用下式计算。

$$P_u = P_h - (P_c + P_r + P_{i+ex}) \quad (12.2\text{-}13)$$

式中，P_c 为由于被加热材料的热传导损失的功率，W；P_r 为由于加热区别环境的辐射损失的功率不超过束流总功率的 1%，W；P_{i+ex}为由于离子化和气化原的激发损失的功率，W。

上述 P_c、P_r、P_{i+ex}等 3 种能量的损失相对于电子束的加热功率来说是可以忽略的。当使用脉冲束流加热时，其脉冲功率可以很高，但平均功率还是相当低的。脉冲加热可产生很高的局部温度，而热传导产生的损失却很小。

电子束作用于被加工材料的热效率为

$$\eta_h = \frac{P_b - P_{loss}}{P_b} = \frac{IU - (P_p + P_r + P_e + P_t + P_x)}{IU} \quad (12.2\text{-}14)$$

电子束加热的有效率为

$$\eta_u = \frac{P_h - P_{loss}}{P_h} = \frac{P_h - (P_c + P_r + P_{i+ex})}{P_h} \quad (12.2\text{-}15)$$

此部分大约为 0.4～0.9，多数情况下为 0.8～0.9。

2.8 加热和冷却速率

电子束是高能源（一般几十 kW），当电子束被聚焦于一个很小的面积时，可得到 $10^3 \sim 10^5$ K/s 的加热速率，可以进行瞬时加热并熔化材料的表面层。被加热的表面积直径为几个毫米，电子斑点的最小直径却可以小至 0.5 mm。

当被加热物体冷却时，可以仅靠其本身的质量进行，而不需要另外的冷却介质。由于金属本身具有很好的热传导性，所以，热量可以很容易地从被加热区传开，一般冷材料具有 5～8 倍以上的加热区体积，即可实现“自冷却”。

材料受到很快的加热和冷却过程时具有很多的物理现象（见表 12.2-2），这些特性不仅电子束加热时会有，激光加热时也会有。利用这些特性可以对材料的性能进行改性处理，而这是其他工艺方法难以做到的。这些特性的形成主要依赖于高能束流的功率密度和对材料的作用时间。

表 12.2-2　材料在快速加热和冷却过程中伴随的物理现象

现　象	应　用
晶体外延生长	去除植入效果（植入后加热）
晶粒在薄多晶体层中生长	增加薄多晶体层的导电性（例如：硅）
晶粒细化	增加韧性和硬度
合金添加剂的分解和微观偏析	均匀化
结构和相变	表面硬化
添加材料的熔入；过饱和固溶体的形成	通过表面重熔提高材料性能
增加不溶或微溶的添加剂	通过表面重熔形成复合材料

功率密度可以由下式计算

$$q = \frac{p_b}{d_{es}} \text{或} \ q = \frac{4IU}{\pi d_{es}^2} = \frac{1}{\pi}\left(\frac{2}{S}\right)^2 I^{\frac{1}{4}} U^{\frac{7}{4}} \quad (12.2\text{-}16)$$

式中，q 为能量密度，W/cm²；d_{es}为电子斑点直径，cm²；S 为光-电系统常数。

电子束束流横截面的能量分布不是固定不变的，通常它至少有一个最大值，并且其图形接近高斯曲线；公式（12.2-16）表示的是电子束的平均能量密度。

当能量不变时，电子束的能量密度可通过改变材料表面焦点的位置来控制（图 12.2-8）。

图 12.2-8　电子束在不同聚焦时的能量分布

2、4、6、8—电子束与已加工的表面垂直；
1、3、5、7—电子束与已加工的表面倾斜；
I_s—聚焦电流；$I_s>0$—在加工表面上聚焦；
$I_s<0$—在加工表面下聚焦

加热时间 t 可以从一秒到微秒变化。其值取决于：
—光束偏转的频率和振幅的变化；
—被加热物旋转或送进速度的变化。

3　电子束表面处理装置

3.1　电子枪

电子束的产生需要两个电源，第一个电源用于阴极的电子发射，而第二个电源用于使电子束加速，这两个功能是由电子枪来完成的。电子枪依据阴极的不同，分为两种基本类型：

1）采用金属热发射或非金属热阴极发射；

2）采用等离子阴极或冷金属阴极的等离子发射。

（1）热发射枪

热发射枪是最常用的电子枪，它由热阴极、控制电极和阳极构成（图 12.2-9a），热阴极就是电子源，它用高熔点（1 600 ~ 2 000 K）高电子发射能力的材料制成，置于真空中。多数情况下，热阴极由钨或钽制成，而非金属阴极常由 LaB6 构成。金属阴极可用于 2 300 ~ 2 900 K，非金属阴极可用 1 700 ~ 2 000 K。热阴极可以被加热（利用电阻热）或由一个附加热阴极发射的电子轰击间接形成，并由电场加速。一般直接加热的阴极是金属材料构成的，而间接加热的可以是金属，也可以是非金属阴极。在阴极和阳极之间加上电压（30 ~ 150 kV），则从阴极发射的电子形成电子束流，束流可以被加速到光速的 2/3。而后穿过阳极和磁透镜，最终形成带有 10^{-3} ~ 10^{-1} rad 发散角的电子束。在辅助系统的作用下，束流可以在任何方向偏转或在一个指定频率下沿两个互相垂直的方向偏转。热阴极可以设计成不同的形状，在高真空（10^{-6} ~ 10^{-2} Pa）条件下工作，热阴极的平均功率从 10 ~ 100 kW，发射的电流密度为几个 A/cm^2。负载上的电流密度超过 10^9 kW/m^2。加热时间很短（ms 级），热阴极的寿命可达 500 h。

（2）等离子发射枪

等离子发射枪始于 20 世纪 60 年代，它工作的温度比热阴极低，真空度也更低，但具有更长的寿命（可达 5 500 h）。

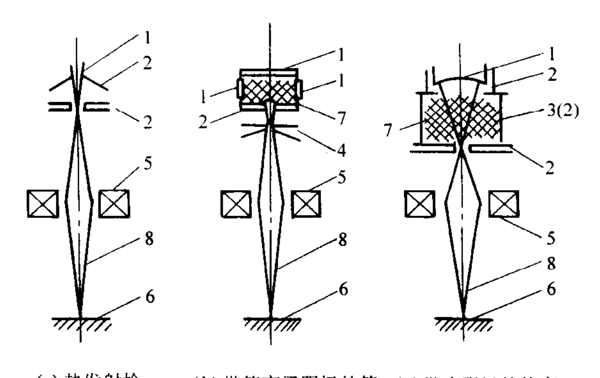

(a) 热发射枪　(b) 带等离子阴极的等离子发射枪　(c) 带冷阴极的等离子发射枪

图 12.2-9　不同类型的电子枪示意图

1—阴极；2—阳极；3—控制电极；4—集中电极；
5—磁透镜；6—工件；7—等离子；8—电子束

等离子发射枪中在氮气、氩气、氦气、氢气或甲烷气中热放电产生的等离子是电子的发射体，由图 12.2-9b 可见等离子区。由于在等离子界面缺少势垒，电子集中的初始速度的分散度比热发射时高，这在用聚焦系统来表示时是有差别。电流是由等离子参数的变化来控制（放电电流和电压）。在等离子阴极的放电区的工作压力是 10^{-3} – 10^{-1} Pa 加速电压大约是最高 60 kV，功率达 10 kW，束流发散角为 10^{-2} ~ 10^{-1} rad，等离子阴极发射枪一般用于不需要很高的处理精度的情况，要求高精度处理时一般用热发射阴极。等离子阴极发出的束流功率比热阴极高，在负载上可达成 10^7 kW/cm^2。

冷阴极枪的等离子区工作压力为 0.1 ~ 10 Pa，等离子是间接的电子发射体及正离子源，而从冷金属阴极产生的电子的二次发射则是离子和离子与气体粒子碰撞产生的高速中性粒子轰击的结果。一般冷阴极由铝制成，因为铝具有高的二次发射系数。工作气一般是空气。冷阴极发射的电流密度最低，一般小于 0.1 A/cm^2。这样，就需要寻找更好的阴极，以使负载得到适当的功率密度（10^6 kW/cm^2）。一般束流的直径较大，大约 10 ~ 20 mm，束流的偏转角也相当大（0.1 ~ 1 rad）冷阴极的功率大约和等离子阴极相似，加速电压则低 10% ~ 20%。冷阴极更适于平板阴极并且精度要求不高的情况。

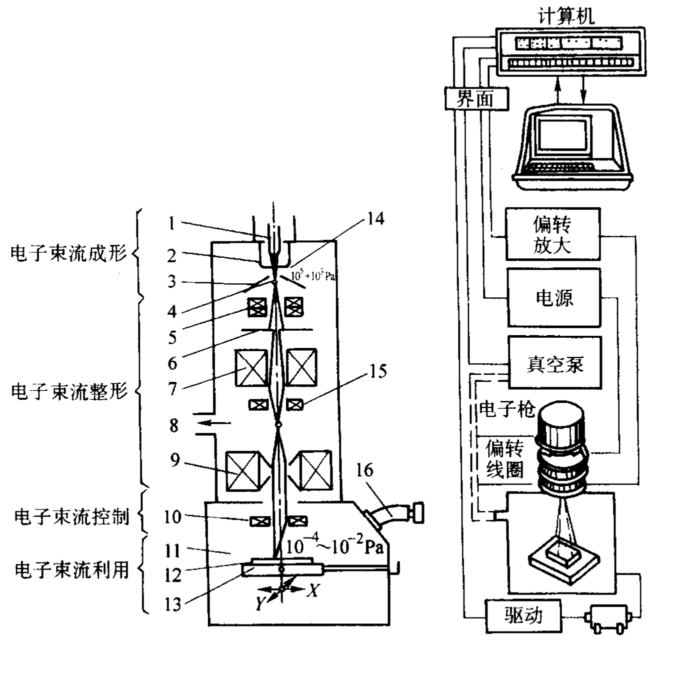
3.2　电子束加热器的设计

电子束加热器由四个基本单元组成：电子束发生器（带电子枪）；电子束成形（聚焦，加速）；电子束控制（电子束偏转）和电子束工作台（旋转台或 $X-Y$ 工作台）（图 12.2-10a），工作台一般是置于真空室内，其压力一般比电子束腔高 1 ~ 2 个数量级。

对于一个电子束加热器来说，它的功率消耗是有规律的，以 40 kW 的加热器为例，50%的功率用于转变为电子束的能量，另外 50%的功率分布为：约 38%用于真空泵，约 5%用于加热器工作，约 3.5%由于控制系统，其余用于冷却。

用于表面处理的电子束加热器一般采用脉冲模式，功率为 10^3 ~ 10^5 W，加速电压为 0.1 – 23 MV。电子束加热器也用于电子束焊接系统，例如，日本大阪大学的 Arata 于 1984 年就制成了专门用于焊接厚板、加速电压为 500 kV 的电子束系统。由于电子束的功率、成形及其他参数易于控制，所以很多电子束加热器是计算机控制的（图 12.2-10b）。





(a)电子束加热器 (b) 计算机控制的加热器

图 12.2-10 电子束加热器

1—热阴极；2—控制电极；3—阳极；4—电子光学镜；5—调整对中系统；6—孔径；7—调整镜；8—真空泵；9—聚焦透镜；10—偏转系统；11—工作室；12—工件；13—工作台；14—电子枪；15—调整镜；16—观察窗

3.3 电子束的类型和加工的轨迹形状

电子束可以采用连续的和短脉冲的方式传递到工件表面，一般脉冲的宽度是 10^{-9} ~ 10^{-4} s，根据电子束打在工件表面的形状，电子束可以分为以下几种。

1）点状 电子可聚焦的最小直径（焦点）是 0.5 nm，可以是连续的或脉冲的。

2）线状 电子束最小线宽和聚焦斑点相似，线长可达几十个毫米，一般线状电子束是连续的。还有一种线电子束可以通过使点状电子束的快速偏转来获得（偏转的频率为 10^3 ~ 10^6 Hz）。

3）环形 环的直径和厚度取决于技术设计，一般环状电子束是脉冲式的。

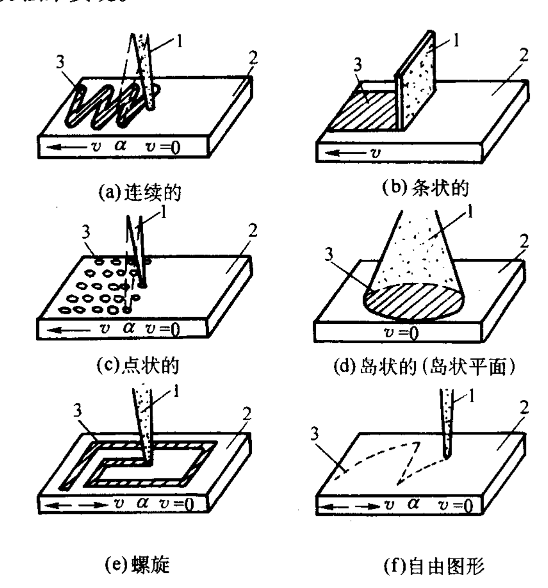
4）平面 电子束成圆或矩形，边长为几十毫米，一般采用脉冲方式，脉宽为纳秒级。

根据实际工作的需要，把电子束的移动和工件的移动或转动结合起来，即形成电子束沿工件表面的加工轨迹形状或加热区的图形。5 种基本的加工轨迹形状如图 12.2-11 ~ 图 12.2-13 所示，这取决于加热或扫描的方式：

1）扫描电子束（SEB） 点状电子束，连续或脉冲模式，使用给定的频率（常见为 1 kHz）扫描工件，扫描振幅是相同的（图 12.2-11a）或变化的。

2）线性摆动电子束（SLEB） 一束线状、连续的电子束流直接作用于工件表面，而工件相对于束流运动，形成条状加热平面，（图 12.2-11b 和图 12.2-12a）也可采用点状束流以扫描电子束方式移动获得，但需要很密的扫描线数才能形成一定尺寸的条状。

3）脉冲电子束（PEB） 一种点状脉冲电子束，聚焦斑点的大小可以调整，通过改变脉冲的占空比（例如：脉冲持续时间 20 μs，间断 10 μs），在工件表面得到一系列连续的加热点（图 12.2-11c）。2 个脉冲点之间的距离可以控制在 1/10 mm。当受热面积超过几个 cm^2 时，可以采用使工件移动的方法来实现。



(a)连续的 (b)条状的 (c)点状的 (d)岛状的（岛状平面） (e)螺旋 (f)自由图形

图 12.2-11 扫描图形

1—电子束；2—工件（v—移动速度）；3—电子束路径

4）岛状（岛状平面） 平面或环形面的形状，采用脉冲方式电子束流，焦斑直径可以是定值，也可以在几个至几十个毫米间变化，可以采用脉冲连续移动方式（图 12.2-12b），或仅有一个确定直径的斑点。后一种情况用的较多，如半导体材料表面注入后的加热（图 12.2-11d）。



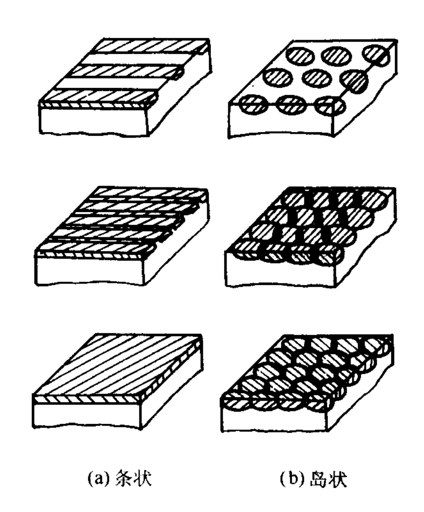


图 12.2-12　扫描图形

这种方式可形成如图所示不同的加热区搭接方式，其中黑的部分为重复加热区，可能产生回火带，浅色区为硬化区，两者的显微组织是不同的。

5) 特殊形状　采用点状、连续或脉冲方式电子束流，根据设计好的电子束参数如束斑尺寸及其他工艺参数。在工件表面进行扫描。(图 12.2-11e，图 12.2-13)。

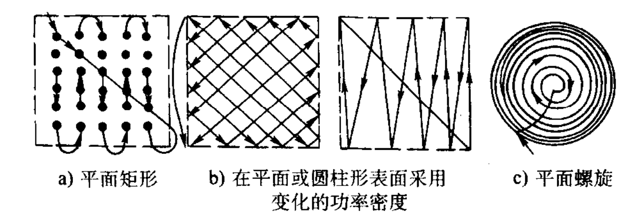


图 12.2-13　自由扫描形成的图形

4　电子束表面处理方法及工艺

根据能量密度参数 q 和加热时间参数 t 的配合，可以实现材料的加热、熔化和蒸发。这些参数的配合可以决定电子束加热技术的效果。(图 12.2-14)

图 12.2-15 说明了电子束和金属材料，例如与钢的相互作用。

当较小的能量参数用于加热时，被加热材料形态虽未发生变化但已经产生了相变，增大这些参数会使材料快速熔化

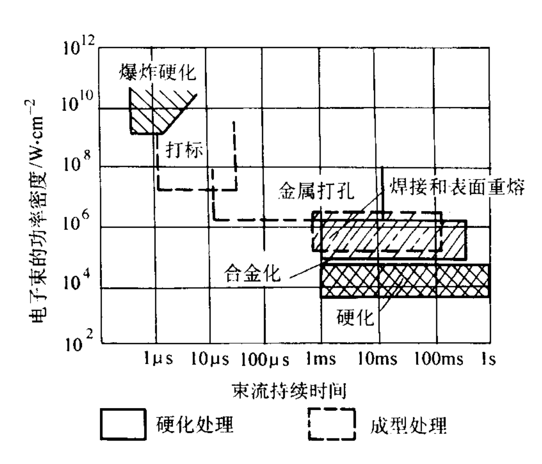


图 12.2-14　能量密度和电子束作用时间的关系
(能量为 100 keV 的电子束作用在 0.1 mm 厚的金属)

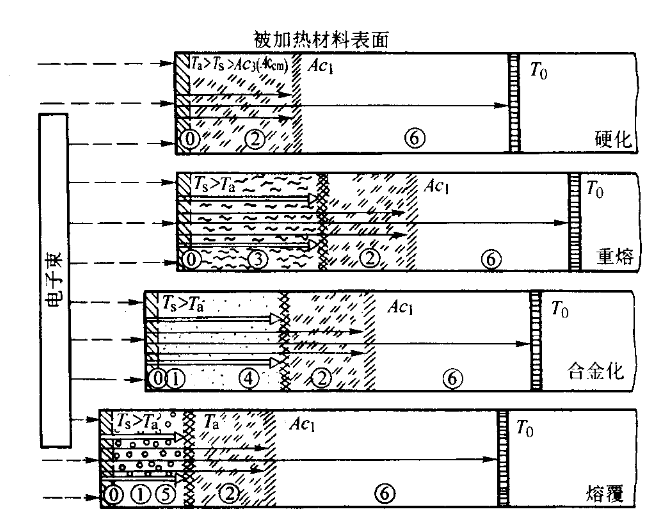


图 12.2-15　材料表面处理的主要电子技术示意图
0—光束电子的动能向材料热能转化的层；1—涂层；2—硬化层；3—重熔层；4—合金层；5—表面重熔层；6—热影响区；→通过传导进行的热流动；⇒合金化材料的流动；T_s—表面温度；T_a—奥氏体化温度；T_0—环境温度；Ac_1、Ac_3、Ac_{cm}—相变温度线

并再次凝固。最大的参数会导致材料快速沸腾和蒸发。

图 12.2-16 为不同材料进行电子束处理的技术分类，表 12.2-3 为不同材料用于表面处理时可选择的电子束工艺及参数。

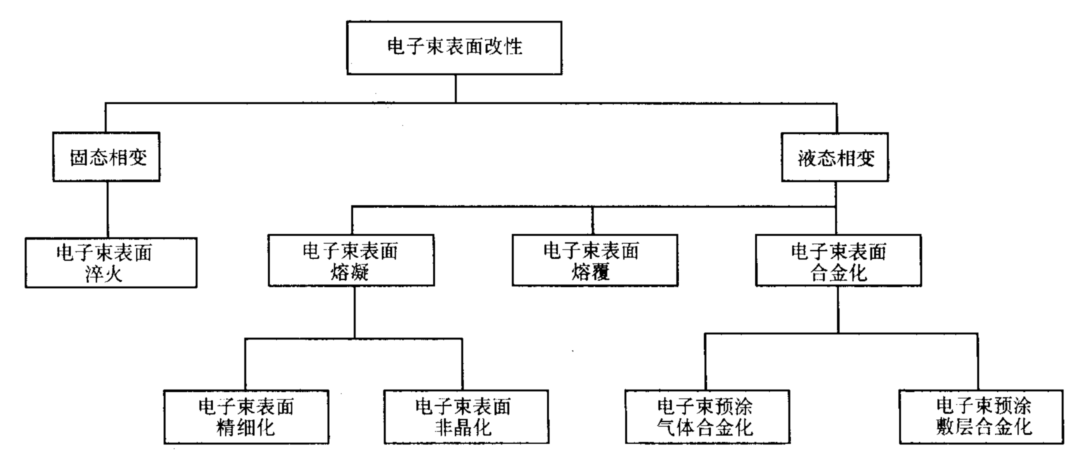


图 12.2-16　不同材料电子束处理的技术分类



表 12.2-3 不同材料进行表面处理的电子束工艺及参数

方法	工艺参数	特性	被加工材料
热处理强化	$U=10\sim500$ kV $q=10^3\sim10^9$ W/cm^2 $\tau=10^{-8}\sim10$ s	$v_s=10^3\sim10^7$ k/s $h=10$ μm ~ 2.5 mm	钢、铸铁、钛合金
细化	$U=10\sim60$ kV $q=10^2\sim10^4$ W/cm^2 $\tau=1\sim10^2$ s	$v_s=10\sim10^2$ k/s $h=1\sim10$ mm	金属、合金
重熔硬化	$U=10\sim500$ kV $q=10^3\sim10^7$ W/cm^2 $\tau=10^{-5}\sim10$ s	$v_s=10^2\sim10^7$ k/s $h=10$ μm ~ 10 mm	钢、铸铁，钛、铝和铜合金
熔覆、合金化	$U=10$ kV ~ 1 MW $q=10^3\sim10^9$ W/cm^2 $\tau=10^{-8}\sim10$ s	$v_s=1\sim10^7$ k/s $h=10$ μm ~ 1 mm	铁、钛、铝和铜合金
涂层	$U=10\sim500$ kV $q=10^3\sim10^5$ W/cm^2 $\tau=10^{-3}\sim10$ s	$v_s=1\sim10^7$ k/s $h=10$ μm ~ 2.5 mm	铁、钛、铝和铜合金
上光釉化	$U=10$ kV ~ 1 MV $q=10^5\sim10^9$ W/cm^2 $\tau=10^{-8}\sim10^{-3}$ s	$v_s=10^5\sim10^{12}$ k/s $h=1\sim400$ μm	钢、合金
振动硬化	$U=200\sim300$ kV $q=10^3\sim10^{12}$ W/cm^2 $\tau=10^{-8}\sim10^{-6}$ s	$h=1\sim100$ μm	铁、钛、钼、铜、钢、铝和铝合金

注：U—加速电压；E—电能；q—能量密度；τ—反应时间；v_s—材料冷却速率；h—处理深度。

4.1 电子束热处理技术

(1) 电子束退火和回火

电子束退火（图 12.2-17）和回火是将材料加热到各自特定的温度、保持这一温度、并以一定的速度冷却，使材料获得更接近平衡状态的显微结构。退火用于金属带材生产过程，可使金属均匀化和改善结构，减少残余应力并去除材料中的气体。电子来源于热发射枪或等离子发射枪，它可以是单一、连续、直线的或多点的，振荡方向垂直于金属带送进的方向。一个发射枪的能量可达到几百千瓦。例如，一个电子束冶金加热系统把 1 mm 厚的金属带加热到 1 000℃，送进的线速度为75 m/s 时，使用了 12 个 500 kW 的发射枪。人们尝试使用等离子发射枪对不锈钢金属粉末制成的金属带进行退火处理。另外，等离子放射枪也应用于工业规模的扩散处理过程等（电子束在稀薄空气中加热），如简单的电子束渗碳或在真空渗碳后的电子束渗碳，目的在于可以有选择性地取得所需要的扩散深度。在金属带退火的电子束技术中，主要的优点是材料具有良好的排气性及金属表面无氧化，这是由于所具有的 10^{-4} hPa 真空度及加工过程的高效率所至。

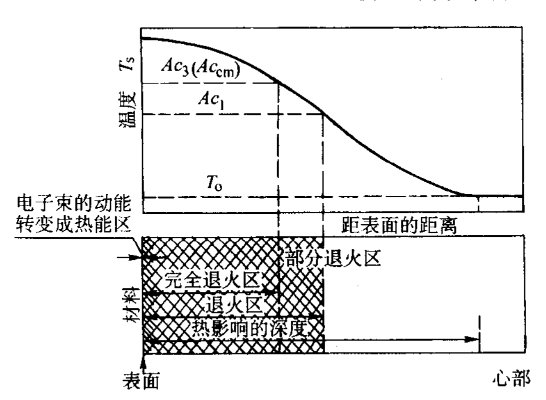


图 12.2-17 沿 Z 轴、垂直于电子束退火材料表面的温度分布简图

电子束回火最常用在电子束硬化之后，也可用于电子束焊后焊接接头的回火。

(2) 热处理强化

相变硬化是表面层电子束硬化的第一种方法，并且它是短期加热，时间大约持续 1 ms ~ 1 s，速度为 $10^3\sim3\times10^3$ K/s，温度低于熔点但超过马氏体转变温度（图 12.2-18 ~ 图 12.2-20）。通常所用的能量密度大约是几个 kW/m^2。由于能以 $10^4\sim10^5$ K/s 以上的速度快速冷却，能够获得一个非常精细的结构。其硬度与常规处理方法，即感应、火焰或等离子加热等方法，相比可高出几个 HRC 硬度值（图 12.2-21）。这主要是因为这些常规方法所获得的冷却速度相当慢，不超过 1 000 K/s。

用电子束硬化的钢显微结构上具有两个区。

一是在表面有一个硬化区。是由于快速地将温度加热到超过 Ac_3，使其产生无扩散的奥氏体转变。在相当快速冷却期间，奥氏体又转变为马氏体。硬化区的结构是低碳板条状或均匀分布碳化物的细小针状马氏体。

二是在硬化区和核心之间，有一个回火区。该区结构取决于电子束硬化之前所进行的热处理。这一区域的形成是由于电子束硬化层（加热温度低于 Ac_3）的热量对核心结构的作用，这一过程伴随着母材的回复和再结晶以及碳化物的凝结。这种结构也可能包含了铁素体晶粒。回火区也可以利用低功率密度的电子束加热来形成，以改善已形成的硬化表面的使用性能。

因为被热处理材料无重熔，所以电子束硬化材料的表面粗糙度不变，仍然是典型的马氏体结构，带有明显晶界和表面凹凸不平。

简单的单层硬化是最常见的加工方式，也就是在一个给定区域内只做简单的电子束扫描，这样会在加工物体表面或临近表面位置达到最大硬度值。

多层硬化是不常采用的加工方式，也就是对同一区域做多次电子束扫描。常见的是双层硬化过程。第一次电子束扫描后，首先在金属内部会产生一个较低的硬度，并且在紧邻着的外面部分达到一个较高的硬度；随后的电子束扫描不同

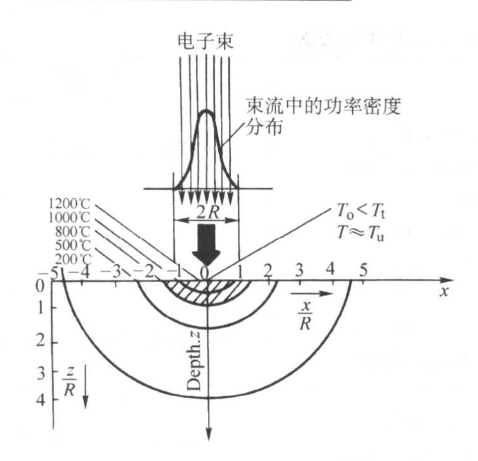


图 12.2-18 钢横截面的温度场

用于加热的电子束直径为 $2R$，其能量密度呈高斯分布

等温线为半椭圆形；无表面重熔加热；形成区域为硬化层

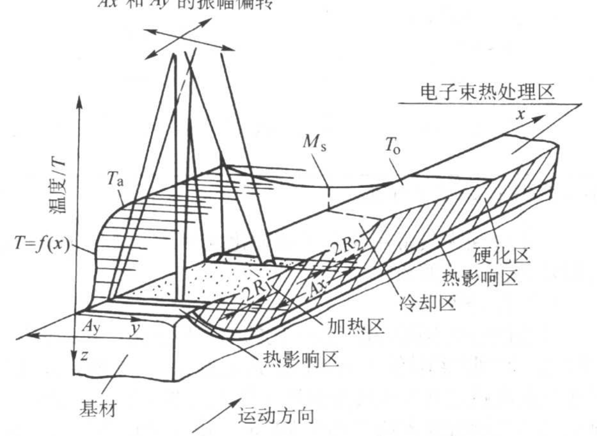


图 12.2-19 钢加热和冷却（淬火）的示意图

该图由电子束从两个方向扫描而成，并且采用不同的聚焦斑点：在加热开始时较大（焦点直径较小为 $2R_1$，以提供较大的能量密度）；在加热结束时较小（焦点直径较大为 $2R_2$，以提供较小的能量密度）

T_a—奥氏体转变温度；M_s—马氏体转变的起始温度；

T_o—初始温度（环境的、核心的）

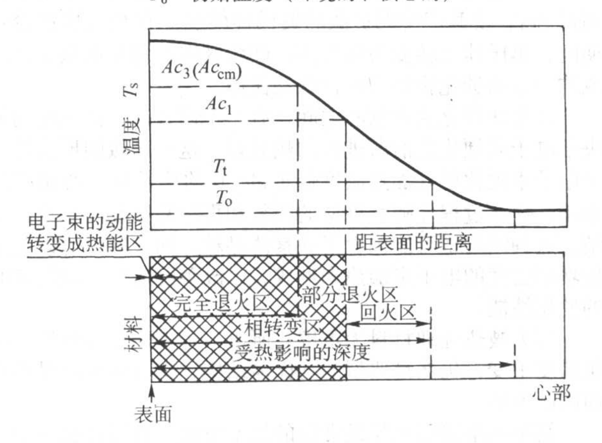


图 12.2-20 在硬化和回火中轴向垂直于电子束加热材料表面的温度分布图

于前面的加热参数（较低的能量密度较短的加热时间）。其硬度曲线显示出在表面下一个确定深度处有第二个明显的高硬度值（图 12.2-22）。表面层的夹层结构对于消除残余应力梯度和提高磨擦特性是有利的。

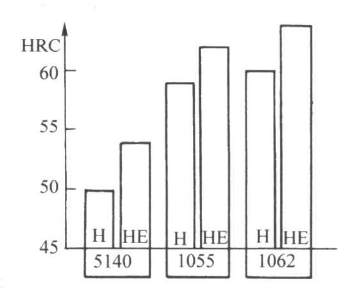


图 12.2-21 传统硬化（H）和电子束硬化（HE）方法得到的钢（5140，1055 和 1062）的硬度比较

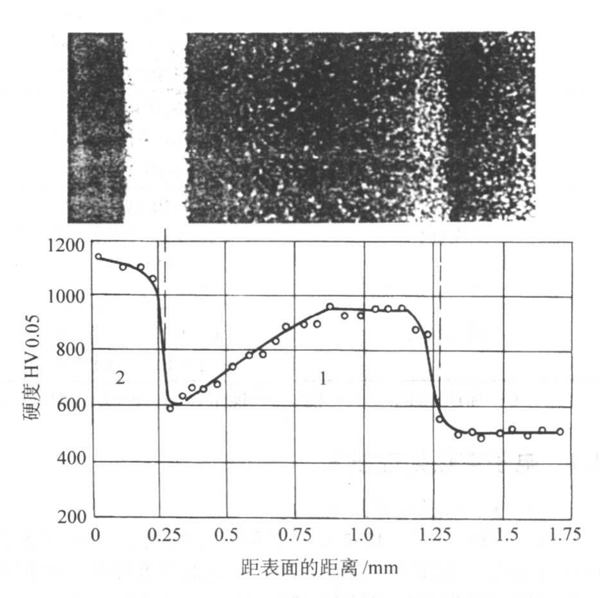


图 12.2-22 6150H 钢的双层（夹层结构）硬化的硬度简图（先硬化和回火）

1—较大的能量密度和较长时间的电子束作用（2 000 Ws/cm²，0.82 s，1 cm/s）；

2—较小的能量密度和较短时间的电子束作用（450 Ws/cm²，0.04 s，5 cm/s）

硬度分布因电子束轨道区域不同而不同，并且主要取决于加热的能量参数（图 12.2-23）并和电子束扫描方向有关。最大的应力则产生于电子束扫描轨道轴向上。

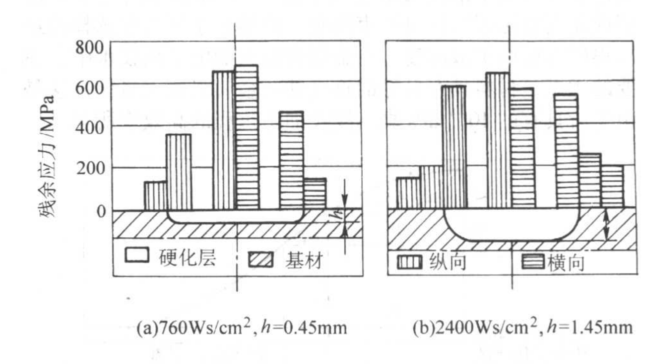


图 12.2-23 6150H 钢不同能量密度的电子束硬化时产生的表面残余应力分布

电子束硬化通过提高硬度（退火钢的 3.7 倍，常规硬化钢的 1.7 倍），显著提高了结构钢和工具钢的磨擦特性。静摩擦因数上升了 20% 到 50%，而摩擦阻力上升了 70% 到 100%。



电子束硬化对疲劳强度的影响还无法解释清楚。但通常电子束硬化能使疲劳强度增大。在表面工程中，电子束硬化工艺可单独使用，也可与其他方法结合起来形成复杂的工艺方法应用。图 12.2-24 显示无重熔电子束硬化的可行性技术及与其他传统的加热方法如热-化学和热-机械方法相结合的工艺。其中虚线框为研究技术，实框为应用技术。

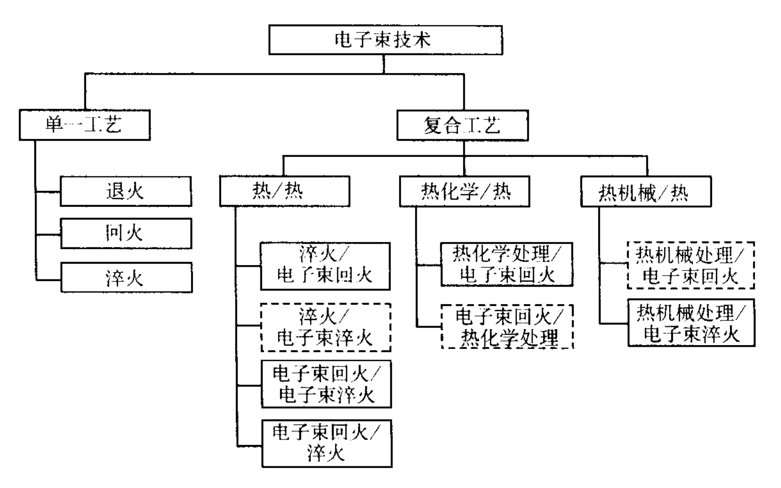


图 12.2-24　单一的和复合工艺的电子束技术框图

图 12.2-25 显示了具有不同原热处理材料的电子束硬化表面层的微观硬度分布，图 12.2-26 显示了可获得的最大微观硬度值和耐磨性，图 12.2-27 显示了经过不同种类热-化学处理后，各种材料的微观硬度值的对比，这些材料有的经

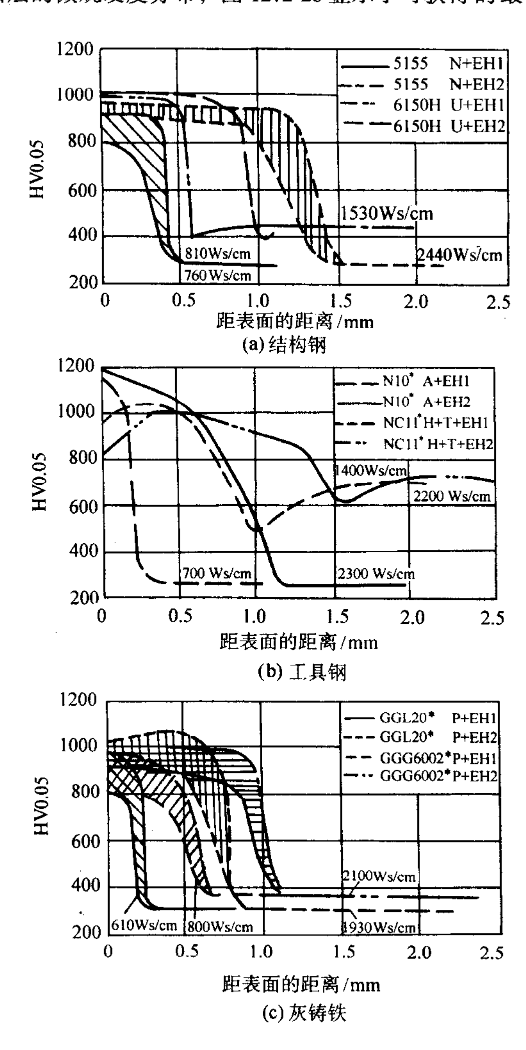


图 12.2-25　具有不同原热处理方法的铁合金及电子束硬化后硬度简图

N—标准化的；U—硬化的和回火的；A—退火的；H—硬化的；T—回火的；P—珠光体退火的

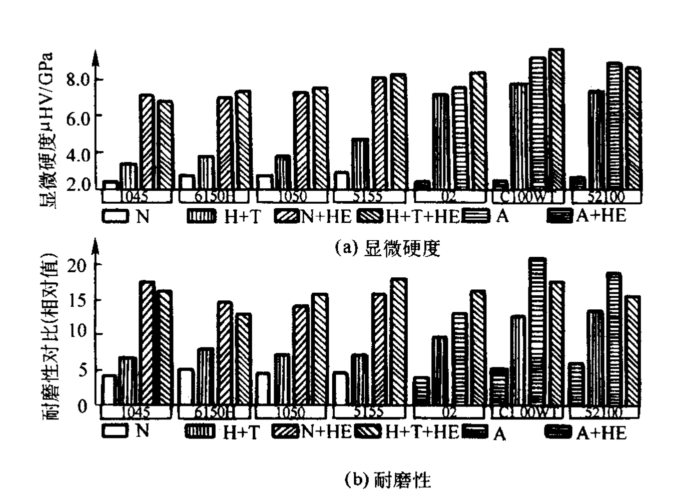


图 12.2-26　传统方法热处理及其经过电子束强化后的不同钢硬度和耐磨性对比

N—正火的；H—硬化的；T—回火的；A—退火的；E—电子束硬化的

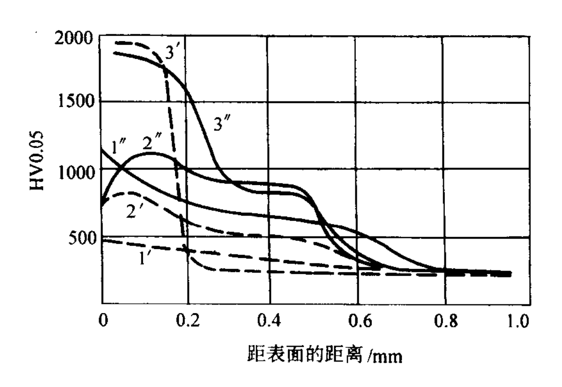


图 12.2-27　硬度曲线

1—5115 工具钢（1′—渗碳的，1″—渗碳和电子束硬化的）；
2—1045 热处理钢(2′—碳氮化物的，2″—碳氮化物且经电子束硬化的)；
3—1045 钢（3′—硼化的，3″—硼化且经电子束硬化的）



过、有的没经过电子束硬化。硬化层的厚度在几个微米和几个毫米之间。

电子束方法可用于强化低碳钢、合金结构钢、轴承钢、工具钢及白口铸铁、灰铸铁等。

电子束除了可以获得比传统强化工艺更高的硬度，还可以对一个选择的点精确地进行加热。这样的点甚至可以是非常小的尺寸，而且仅在被处理材料上很小的区域或微观区域里，可以保持非常小的硬化层厚度差，并且具有较小的淬火应力。电子束强化方法可使硬化后的材料尺寸不变，电子束强化的这一优点使电子束表面强化工艺得到广泛应用。

4.2　电子束重熔技术

（1）表面重熔

表面重熔技术是金属表面硬化的一种发展。它的能量密度高于过去的硬化方法，并且加热速度可达到 10^4 K/s。这一过程包括基体材料非常薄的表面层熔化或在表面上沉积涂层，并且伴随相当快速的结晶。

表面重熔可分为4种，即重熔硬化、上光釉化、增密以及细化和缺陷消除等。

重熔硬化可以使用不同的电子束能量参数来实现。因此，我们把它分为以下4类，也可获得介于重熔和加强重熔之间的表面形态。

1）表面微熔　保留了初始表面层的结构，即清晰明显的晶界和没有典型的马氏体结构。其表面特征是大量的由树枝晶晶粒边界相交形成的小坑，这些树枝晶是表面金属熔化后结晶形成的。

2）重熔　使初始表面结构产生变化，即在金属表面结晶时形成的清晰明显的树枝晶边界，重熔的深度比表面微熔时深。

3）加强重熔　该过程使表面结构明显地破坏，主要是由于被重熔的材料产生了流动所造成。

4）超强重熔　该过程使表面结构产生更加明显的破坏（波纹及起伏增多），并伴随有清晰可见的电子束痕迹。

经重熔加工的表层具有三种结晶带结构。

1）在熔化态金属中得到重熔与硬化的结晶区　由于加热温度超过熔点而形成，结果产生重熔金属的枝状结晶。随后造成碳化物的分离及碳和其他合金元素的溶解。该结晶带中有着成分均一的马氏体结构，其中包括了所有的碳及合金元素；碳化物得到更好的净化，合金元素的分布更加趋于均匀。

2）在固相中得到硬化的次表层结晶区　由于加热温度超过 Ac_3 点而形成，发生了奥氏体向马氏体的无扩散转变。该结晶带中出现了类似于相变硬化的组织。

3）回火过度区（紧邻未受热影响基材）　金属表面的重熔降低了表面粗糙度，这点在加强重熔中尤为明显。另一方面，经重熔加工的金属，在使用性能上要优于经硬化加工的金属，这点尤其体现在耐摩擦性能上。主要是由于表面硬度或显微硬度有了百分之十到几十的提升，以及残余应力的消除。经重熔加工的材料有较好的耐腐蚀性。举例来说，渗氮合金钢135M的疲劳强度可提升百分之几十（依处理条件不同，最高可达40%）；摩擦损耗降低70%。

应用重熔技术，可使工具钢的硬度及耐磨性提高3倍；使冷作模具的使用寿命提高2.5到3倍；使车削刀具的使用寿命增加80%～90%；共晶或过共晶铝合金的显微硬度可提升30%～500%，合金化后，甚至可提高到600%。重熔是很好的硬化活塞环的方法。经重熔后，球墨铸铁的硬度得到了提高，并获得了马氏体或莱氏体结构（见图12.2-28及图12.2-29）。烧结碳化物（基于TiC）的硬度可提高12%～30%甚至25%～30%。粗晶粒的钨可获得较好的结晶结构。

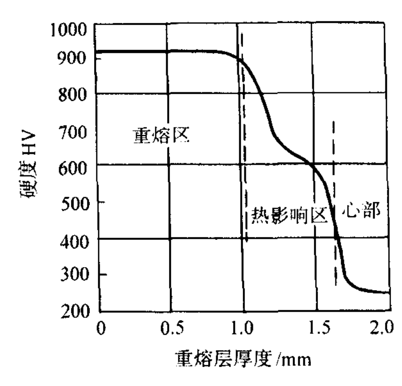


图12.2-28　球墨铸铁重熔及自冷后的硬度分布

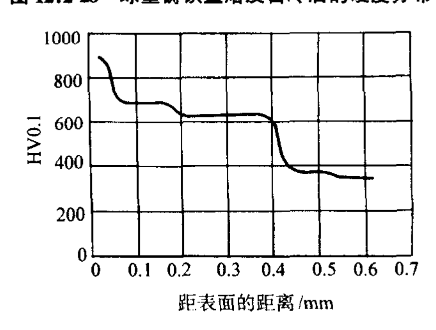


图12.2-29　GGL125铸铁重熔及氮化后的硬度分布

上光釉化　釉化（玻璃化，非结晶化）是表面重熔的改进。在某些合金或其覆盖层的重熔（重熔层非常薄）及相应的快速冷却（冷却速度通常超过 10^7 K/s）过程中，可以获得非晶结构，即金属玻璃体。经玻璃体化的表层，其化学成分与次表层或覆盖层金属相同，但却有了一系列新特性，包括电特性、磁特性（低磁损失）、力学特性（塑性不变情况下的高硬度，高抗拉强度及高耐磨性）、化学特性（抗腐蚀性）。正是这个原因，常有人将上光釉化与重熔混为一谈。电子束上光铀化用于镍基和铁基合金中，可获得的玻璃体化层的厚度为1～40 μm；特殊情况下，可超过100 μm。

增密：对多孔材料表层或涂层的增密，或称密封，包括对材料表层下一定深度的重熔或者涂层的部分或全部的重熔，以使材料获得较好的密封并提高其密度。电子束表面重熔通常能将多孔的基体材料或涂层密封，但有时也会产生副作用。除此以外，它也可以消除缺陷以及经预处理的材料结构均匀化，最终提高其疲劳强度。对于某些涂层（例如钛或烧结粉末），增密可改善涂层金属的结构以及提高涂层金属对基体材料的附着力。增密常被有效地应用于等离子喷涂层的密封。

细化与缺陷消除：细化是将金属或合金或合金表面在液相下持续少许时间，以使向真空中排气，去除杂质及非金属夹杂物，从而改善其物理、力学性能，如密度、冲击强度、热传导性等。同时也可以通过重熔消除机械或其他缺陷，如铸造缺陷、划痕、裂纹及气泡。尽管这一方法在物理形式上与金属或合金在电子束冶金炉内的真空精炼很相似，但对于表层或涂层的处理，该方法仍处于研究阶段。

（2）合金化

金属表面合金化采用比硬化加工更高的能量密度以及较长的加热时间来完成，合金化能使表层对合金成分的溶解达到饱和态，这些合金成分能与基体材料完全或部分互溶。表面合金化可降低金属材料表面粗糙度，经合金化后，表面粗糙度 R_Z 在很大程度上取决于合金化层的厚度 Z_{alloy}。通常情况下，$R_Z \approx (0.05 \sim 0.1)\ Z_{alloy}$。通过添加特定的合金成分，



可以使抗腐蚀性和耐磨性得到显著提高。

合金化可分为两种，即重熔和熔合。

1）重熔 合金化的第一种方法是将金属表层和涂层重熔至一定深度（见图 12.2-30a）。涂层厚度 Z_{coat} 与重熔表层的厚度大致相同，即：熔合比 $K_m \approx 0.5$。涂层可通过很多方法（例如，电解法或热喷镀法），覆盖于基体材料上。涂层可以是密封型（例如，箔或电镀），也可以是多孔型（例如，以糊状或粉末）。随着涂层和表层的重熔，两种材料发生了混合，生成的合金化的材料部分或完全溶于基体材料。混合物凝固后，就得到了不同于基体材料的结构和化学特性层。该混合物就是两种材料的合金。利用该方法，铝合金与镍、铁、铜、钛、硅等元素合金化的深度可达几 mm；碳钢与铜、铬、钒、钨、钛等合金元素也可实现合金化。在铝和铁合金化的情况下，得到的硬度高出原始材料 2～4 倍；而铝与镍合金化后，硬度也会有 2 倍的提高。除以上涉及到的，其他物质也可用于材料的合金化，如不锈钢，铜合金，金属的氧化物、氮化物、硼化物及金属间化合物。

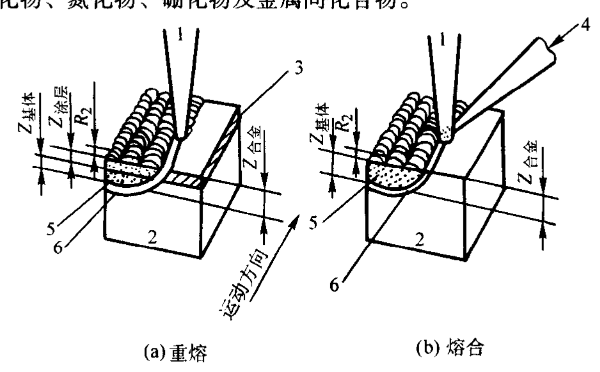


图 12.2-30 脉冲电子束合金化示意图

1—电子束；2—基材；3—合金材料涂层；
4—固体粒子或合金气体；5—合金区；6—热影响区

2）熔合 合金化的第二种方法，是将合金物质的固态颗粒注入、或气状微粒吹入基体材料的熔池（见图 12.2-30b）。与重熔类似，合金物质全部或部分溶于基体材料，同时两种材料发生混合（熔合比 $K_m \approx 1$）。其中的固态颗粒可以是碳化物或其他化合物，而气态微粒可以是氮（氮的气体合金化）、一氧化碳或乙炔（可与碳合金化）。

（3）熔覆

熔覆包括两种工艺方法，其一是把重熔的涂层材料沉积在基体表面上，其二是采用机械送丝或把涂层材料的粉末注入电子束位于金属工件的斑点。一般这些材料是难溶于基体材料的，例如陶瓷颗粒。在熔覆情况下，基体材料只发生很小程度的重熔（熔合比 $K_m \approx 0.1$）。从概念上讲，熔覆是一种与焊接中的搭接和喷熔相似的工艺，只不过加热的能源变成电子束而已。该工艺常用于制造绝热、耐腐蚀及耐磨损的涂层（如液压件），还可用于修复损坏的机械零件（如涡轮机的工作面）等。

4.3 蒸发技术

当电子束加热伴随被加工材料的蒸发时，可用于 PVD 方法以及爆炸硬化工艺中产生硬化层。

电子束材料蒸发工艺：该过程中材料被加热成蒸气态，后通过 PVD 方法将这些蒸气沉积于底层材料上。

爆炸（冲击）硬化工艺：该过程中运用高能量密度的电子束将被加工材料迅速加热，使加工材料以极快的速度蒸发。快速蒸发形成了冲击波，被加工材料在冲击波的作用下得到硬化。由此获得了复杂的结构，产生了不同的密度分布及变形分布。与原始材料相比，显微硬度得到了 5 倍的提高。但在某些情况下，也有可能降低。获得的微观组织会保留硬化、再结晶及其他作用的痕迹。至今为止，该项技术还没有在工业上得到应用。

5 电子束表面处理的应用

在过去的近 20 年的时间里，电子束加热在先进工业化的国家得到了成功地应用，主要用于改善材料表面的耐磨性，少数情况用于提高抗腐蚀性。例如，德国 Sachsische Elektronenstrahl GmbH in Chemnitz 公司将这一方法用于提高近 120 种零件的表面质量，其产量约为每年一百万个。

电子束加热被应用于特定的工业生产周期，图 12.2-31 给出了电子束硬化在整个零件生产周期中位置。特别需要注意的是，在电子束加工前，零件需进行消磁处理。按照惯例，非重熔加工不需要后续加工，另一方面，在有重熔发生的情况下，通常需要后续处理来使已加工表面达到合适的粗糙度。

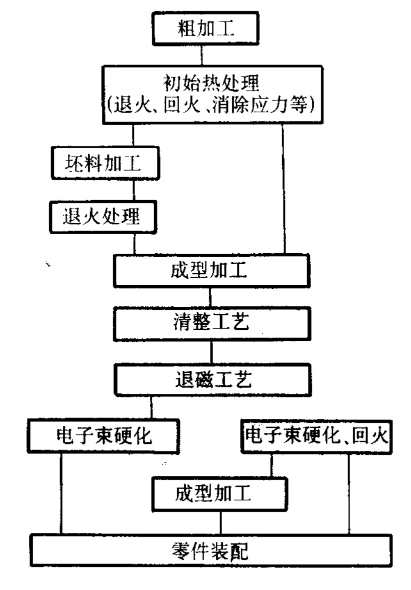


图 12.2-31 电子束硬化在加工过程中的位置

电子束，无论是脉冲式还是连续式，均可被应用于加工不同表面粗糙度及形状的零件以及加工零件的不同部分。电子束加工表面的粗糙度不应超过 40 μm，被加工零件的形状应使被加工面能与电子束垂直，最好是长且平整的表面或旋转对称面（见图 12.2-32）。

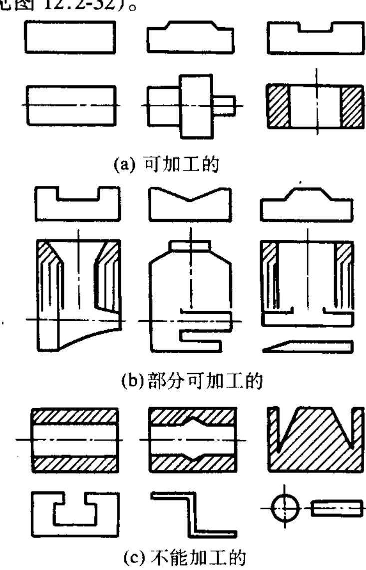


图 12.2-32 电子束加热的零件形状

若偏差不超过一定程度，用电子束加工不与之垂直的表面也是可行的。图 12.2-33 给出了一些例子。图 12.2-34 是用脉冲电子束来对螺钉进行局部硬化。为使加工过程顺利进行，研究人员为不同材料建立了硬化深度与能量密度、加热时间的关系曲线图（见图 12.2-35）。

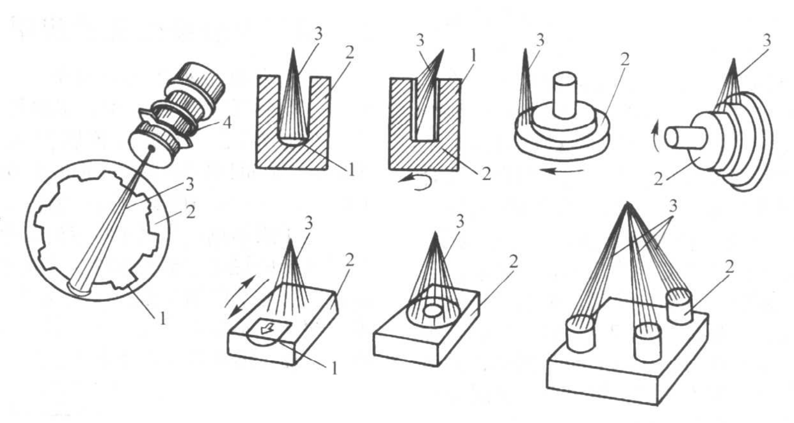


图 12.2-33　脉冲电子束对不同的机械零件进行局部硬化的例子

1—硬化层；2—工件；3—电子束；4—电子枪

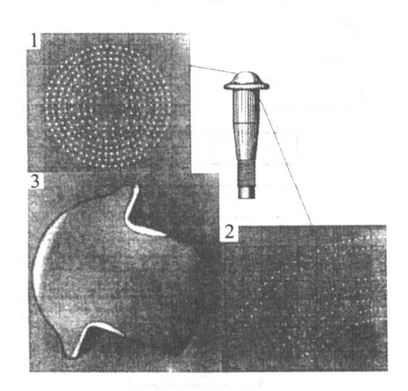


图 12.2-34　脉冲电子束对螺钉进行硬化处理

1）螺钉头表面硬化处理的点扫描；
2）圆柱体表面硬化处理的点扫描；
3）螺钉硬化处理的横截面图

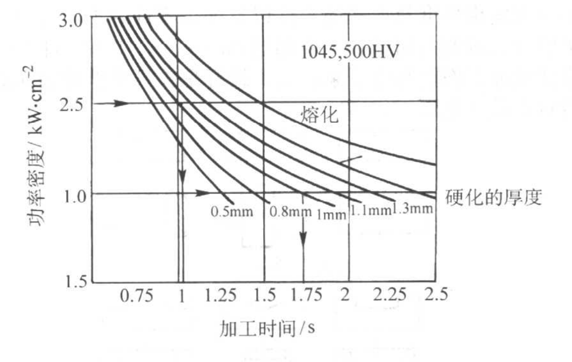


图 12.2-35　脉冲电子束局部硬化的能量密度与加工时间的相互关系

1045 号钢在硬化深度（1 mm）与硬度（500HV）不变条件下，采用不同加热参数（功率密度 $q = 2.5$ kW/cm^2，$\tau = 1.05$ s，电子枪功率 $P = 7.5$ kW 或 $q = 2.0$ kW/cm^2，$\tau = 1.7$ s，电子枪功率 $P = 6$ kW）

电子束硬化零件的典型例子是汽车和农用机械的零部件、机械工具部件（见图 12.2-36）、工具以及滚球轴承，具体包括：大尺寸活塞环、连轴器、齿轮、曲轴、凸轮连杆、凸轮、轮缘、摇臂、环、涡轮叶片、锯齿、模具切割边、铣削刀具、车削刀具、钻头等。

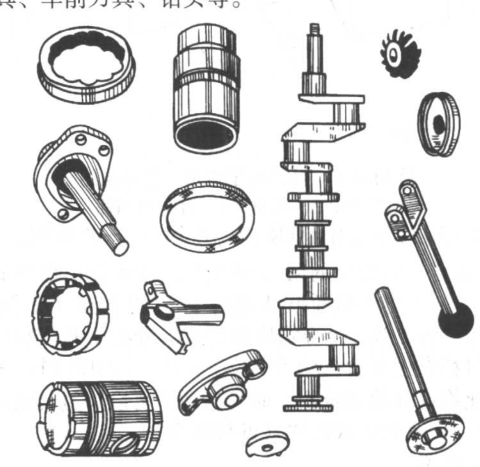


图 12.2-36　电子束硬化的汽车部件举例

电子束完成硬化过程需使用几到几十千瓦的加热器。

电子束加工的优点包括：能加工通常方法所不能加工的表面；清洁无污染；可消除变形；如电子束的计算机控制可精确调整加热参数；可加工复杂形状表面以及精加工后的磨制表面；易实现自动化；在公差允许范围内的高度精加工；高效率；低能耗（效率达 80% ~ 90%）；不需冷却剂；以及加工过程的高度可重复性。

就加工质量而言，电子束技术可与激光技术媲美。

编写：陈铠（北京工业大学）



第3章 离子束表面处理技术

1 离子束表面处理技术及特点

1.1 等离子体和离子束注入

离子注入是一种离子技术，并且是一种结构改进技术，也就是说，在离子作用下改变晶体的、几何的和化学的、固体表面层的结构。

离子的来源如下。

1）等离子体形成于处理材料表面的周围。采用等离子体的离子注入技术与此有关。

2）离子枪。利用离子枪发射离子以产生不同浓度的离子流，作用于要处理的材料表面，离子束注入技术就是基于这种原理。

等离子体和离子束注入的共同特点是利用电能将很高的动能传递给正离子，使这些离子能够渗透到被处理材料表面1微米的深度。如果正离子获得的动能较低，则离子就只能在材料表面渗透到一个很小的深度或仅仅是在表面产生沉积效果。

等离子体和离子束注入技术有以下不同之处。

1）等离子体是由一系列能量低于1 keV的离子（大多数在$10^{-2}\sim10^{3}$ keV之间）和电子组成，具有气体的所有特性，也就是电中性、温度和压力。而离子束由能量高于1 keV的正离子形成（达到几个MeV）。

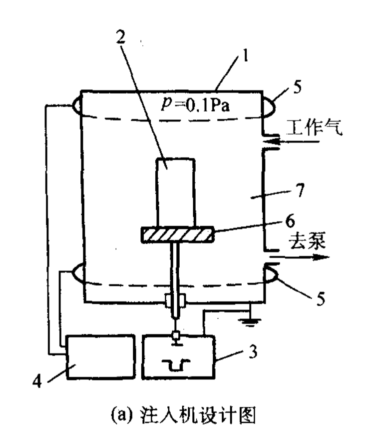
2）等离子体和离子束是分别在不同的局部压力下获得的。通常，离子枪内的压力大小最少比等离子体低1到2个数量级。在工作靶室内的压力也有所不同，通常在一个数量级左右波动。等离子体装置内的工作靶室就是等离子体腔。

3）等离子体和离子束作用于材料表面的情况不同。在等离子体技术中，等离子体流同时作用于物体的整个表面；而在离子束技术中，这种作用被限制在离子束所照射的物体的点上，因此就需要使离子束对材料的表面进行扫描或使被处理的物体做旋转、移动。

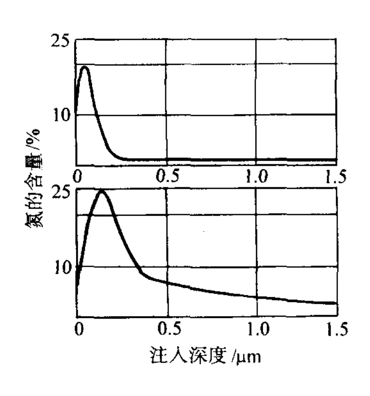
4）采用等离子体和离子束处理物体时，其表面温度一般是不同的，温差可以从室温达到几百K。因为等离子体技术在300℃以上可以获得更好的处理效果，所以采用等离子体技术的温度通常比离子束高，一般离子束技术的温度小于200℃。

在等离子体源离子注入（PSⅡ）和等离子体浸没离子注入（PⅢ）工艺中，其等离子体是由工作气体形成的等离子体组成，等离子体在一个很高的负交变电势（大约100 kV）下被注入物体，参见图12.3-1a。

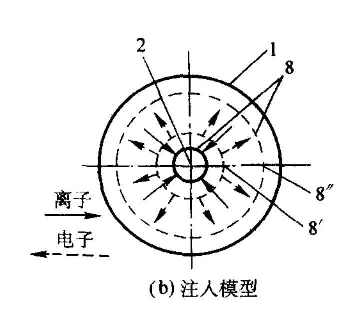
在负电势脉冲作用于被处理物体的瞬间，物体附近的等离子体中的电子很快被排斥，其时间等于等离子体中电子频率的倒数。同时，等离子体中的正离子，由于它们的惰性（它们很重），留在原来的位子上。因此，在电子被排斥后，就存在有一个不均匀的、强烈反应的空间正电荷区，并形成一个离子壳。由于电吸引力的作用，离子在一段时间（等于等离子体离子频率的倒数）内在垂直于物体表面的方向上被加速。离子在高动能下撞击物体并渗透到物体表面，也就是离子被注入。最后，在离子壳下的区域，离子密度下降引起电子密度的相应下降，以致离子壳以接近于声速的速度扩大（图12.3-1b）。



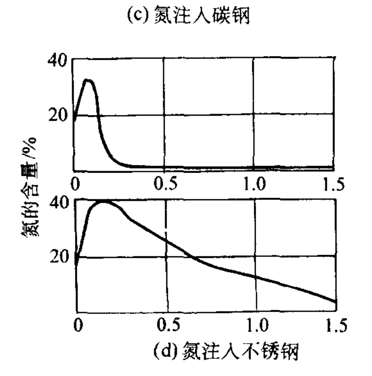
(a) 注入机设计图



(c) 氮注入碳钢



(b) 注入模型



(d) 氮注入不锈钢

图12.3-1 等离子体离子注入

1—工作靶室，由非金属材料制成；2—用100 kV的脉动负电压注入的物体（可以辅助加热）；3—脉冲调节；4—高频（射频）发生器（12～14 MHz）；5—感应线圈；6—定位物体的底板（可以被加热和冷却或冷却）；7—等离子体；8—离子缝；8′—离子缝边缘的初始形态；8″—缝的瞬间形态，以离子的声速扩展，大约为0.25 m/ms

一般来说，一个脉冲的时间比等离子体频率的倒数大，可以防止离子壳扩大到能够接触等离子体注入机的壁。离子到达表面时的能量等于离子的电荷能与电势能之和。这种能量通常在 20 到 200 keV 之间。

工作气体通常是氮气，氢气、甲烷、氩气用的比较少。等离子体的压力大约在 $2\sim3\times10^{-2}$ Pa。等离子体可以在辉光放电下产生，但是这种等离子体的密度随着炽热阴极的电子发射而变化。等离子体也可以通过射频放电的方式产生（11 到 14 MHz）。等离子体的密度在每立方厘米 $10^7\sim10^{11}$ 个离子之间变化。脉冲发生器的电压通常在 50~100 kV，脉冲的持续时间在几微秒到几百微秒之间，脉冲的重复时间在几十到几百微秒。等离子体注入机内离子电流很大，大约为 100~1 000 mA。相比之下，在离子束注入机内的电流仅是 10~15 mA。等离子体注入机的额定功率可以达到 1 kW 左右。

通过把物体加热到 300~400℃，可以获得几倍深的注入深度，并且注入曲线图的特征也发生了变化（图 12.3-1c，d）。目前，最好的研究成果显示，在此温度下氮离子注入（$90\%N_2^+ + 10\%N^+$）能够获得的注入深度超过 1 μm。更为可观的是在此温度下，即使时间比辉光放电氮化法短 9/10 倍时，也有可能使氮扩散深度超过 1 μm。还有一些资料证明在这样的条件下氮扩散深度达到了 100 μm。

等离子体注入和离子束注入可以用于相似的材料和同样的应用。两种方法注入离子的量也是相似的，最常见的是 $n\times10^{17}$ 离子/cm^2（$n<10$）。注入时间大约为 2~3 h。

离子注入因为和辉光放电氮化法具有相似的压力和相同的工作气体，所以可以在同一个设备上运用两种处理法（辉光放电氮化法 + 氮离子注入），例如使用 PVD 装置脉冲产生器实现 $TiN + N^2$ 涂覆的复合处理。也可以在离子辅助沉积中或是与离子电镀的结合（等离子体注入 + 离子电镀），因为这些装置都是利用了高能量的离子来工作。

1.2　离子束注入的特点

本章以离子束注入为主进行介绍。采用离子束注入的金属材料表面处理技术具有以下特点。

1）离子注入是一个非平衡过程，注入元素选择不受冶金学的限制，注入的浓度也不受平衡相图的约束，不像热扩散那样受到化学结合力、扩散系数及固溶度等方面限制。可将任何元素注入到任何材料基体中去，例如钢和钨在液态均不互溶，但将 W^+ 注入到钢中可以得到 1% 钨在铜中的置换式固溶体，这是用常规方法难以获得的。现在周期表中所有稳定元素几乎都被人们注入过。

2）注入元素的数量可精确测量和控制，其控制方法是监测注入电荷的数量。

3）离子注入是原子的直接混合，注入层厚度为 0.1 μm，但在摩擦条件下工作时，由于摩擦热作用，注入原子不断向内部迁移，其深度可达原始注入深度的 100~1 000 倍，使用寿命延长。注入元素是分散停留在基体内部，没有界面，故改性层与基体之间结合强度很高，附着性好。

4）离子注入使金属表面的晶格畸变，形成密结的位错网络，使金属表面强化，与此同时注入原子与位错相互作用，使位错被“钉扎”，位错运动受到阻碍。

5）离子注入是在高真空（$10^{-4}\sim10^{-5}$ Pa）下进行，并且靶温可控制在低温、室温和高温，因此，被处理的部件不会受到环境的污染，在低温、室温处理时不会变形或退火软化，因而十分适宜于零件和产品的最后表面处理。

6）离子注入具有直进性，横向扩展小，可以实现大面积均匀性掺杂，是制作大规模集成电路的有效手段。

7）通过改变注入离子的能量大小可以控制注入层的厚度。

8）束流注入时扫描装置可使注入元素在注入面积上均匀分布。

9）可注入离子团，即进行多种离子注入。通常采用双注入的方法，把钛和碳分别注入钢，在钢中形成 TiC。用同样方法可在钢中形成氮化物、硼化物和氧化物，从而提高注入层抗磨损寿命，也有人用注入镍和铬的方法提高注入层抗腐蚀性能。

10）加速的离子可通过薄膜注入到金属衬底内，这种技术被称为离子束混合和离子束缝合技术。它可使薄膜与衬底界面处形成合金层，也可使膜与衬底牢固黏合，前者称为辐射增强合金化，后者称为离子束增强黏合。

11）蒸发和溅射过程中伴随注入，由于可改善镀膜特性，因此称为离子束辅助增强沉积。

由于离子注入技术具有上述特点，因此这种技术一出现，就引起多种技术领域的高度重视，并已在许多领域得到广泛应用。离子注入可使注入金属表面提高抗磨损、抗腐蚀性能。离子注入对磁性材料最成功的事例是利用离子注入制备出大容量磁芯存储器，采用离子注入的磁头可使其寿命提高几倍，用离子束技术可得到许多很难互溶的金属合金相和金属玻璃，对冶金学的研究具有重要的学术价值。因此，离子注入技术无论在学术上还是在生产实践中都具有重要价值，目前国际上数千台、国内也有千余台离子注入机在运行中。

2　离子束与材料的相互作用

离子可以用脉冲方式或连续方式注入固体中，其中连续方式的离子注入在技术上已经比较成熟。

2.1　连续的离子束注入

由于离子在真空（6×10^{-5} Pa）中获得了很高的动能，在电场中这些离子被加速并形成了离子束。连续的离子束注入就是将选定的元素原子以单一的或多种电离方式持续进入固体表面。注入的离子带有几十 keV 到几十 MeV（$1\ eV = 1.602\times10^{-19}$ J），当它们渗入固体时，通常会损失它们的能量，这主要是基于两种相互作用：离子和电子的非弹性碰撞以及离子和被注入物体基体材料的晶格的原子核之间的相互碰撞，第二种碰撞会使离子静止不动。在离子刚进入固体时，离子主要和自由电子及涂层电子发生相互作用。这种相互作用中伴随着基材原子的离子化和注入离子与基材原子的电子交换。在离子运动过程中，产生的主要现象是由电子引起的减速。可是，在离子运动的最后阶段，离子的碰撞是弹性的，其能量的分散依据 E. Rutherford 定律进行。

在离子注入的过程中，仅有一小部分离子从被注入材料弹出，大量的离子注入引起的是被注入材料的原子喷溅（离子溅射）。在某种条件下，注入到材料中的离子渗透、逆散射和溅射达到一种平衡。所选择的注入过程的条件应使离子渗透能够控制溅射。然而，在一些 PVD 过程中，离子溅射能被有效利用，例如磁控管溅射，可以产生很小的离子渗透。

作为离子注入的一种结果，一定数量的原子被引入亚表面区，因此产生一个 0.01~1 μm 厚的注入层（图 12.3-2），并且其物理－化学性质不同于原来的物质。注入原子的渗透范围被称为渗透（注入）深度，在基体材料中注入离子的分布取决于它们的动能、原子数、入射角度，也取决于基体材料的特性，例如原子数和原子团以及其微观结构。渗透深度随着离子能量的增加而快速增大，大约每增加 0.1 MeV 能量其渗透深度增加接近 0.1 μm。离子的分布特征近似于高斯曲线（图 12.3-3）。可以用下面的方程描述

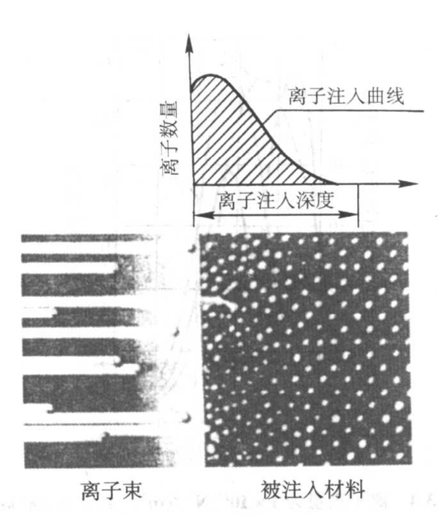


图 12.3-2 注入过程的显示

$$N(x) = N_{\max}\exp\left[-\frac{(R_p - x)^2}{2\Delta R_p^2}\right] \tag{12.3-1}$$

式中，$N(x)$为距表面 x 处的离子浓度，离子数/cm^3；$N_{\max}$ 为在 $x = R_p$ 处的离子峰值浓度，离子数/cm^3；R_p 为离子注入的有效距离，也称投影射程，μm，取决于 R_c 的实际范围，(R_c 在 x 轴上的投影)；R_c 为实际的渗入距离，即从材料表面到离子静止不动地方的距离，μm；ΔR_p 为 R_p 值的标准偏差，μm。

高斯分布曲线的特征如下。

1）最大密度点的 R_p 值主要取决于离子的能量和原子质量 m_1。

2）散射 ΔR_p 的相对值 $\Delta R_p/R_p$ 主要取决于注入原子质量 m_1 和物质原子质量 m_2 的比值。

在离子注入晶体的情况下，离子的渗透范围、数量和分布主要取决于相对于离子束入射方向的结构取向（见图 12.3-3a）。如果离子在物体里沿着结晶学方向运动，例如 [110] 或 [111] 面，就会产生离子束离子和晶格原子的相互作用，并且离子的渗透范围按离子浓度分布的大小变化增加，或者增长更快。这种现象被称为材料结构中的离子沟道效应（或槽）。这一过程伴随着离子所引起的缺陷数量减少，而减少的程度主要取决于物质的结晶学取向和表面条件、温度及注入离子的数量与方向。离子浓度的分布包含以下几方面。

1）首先，相对于离子束的非离子沟道部分所引起的离子分布，其包含了超过 20% 的注入离子。

2）其次，由于离子沟道的作用，离子会渗透得更深。注入离子的浓度通常单调地以近似于指数规律减少。

离子渗透的边界是 R_p 值，它取决于可以减弱沟道作用的现象。并且在 R_p 附近，注入离子的浓度具有最大值：即当 $x = R_p$ 时，上式中 $N(x) = N_{\max}$

$$N_{\max} = \frac{\phi}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p} \approx \frac{0.4\phi}{\Delta R_p} \tag{12.3-2}$$

式中，ϕ 为注入剂量。

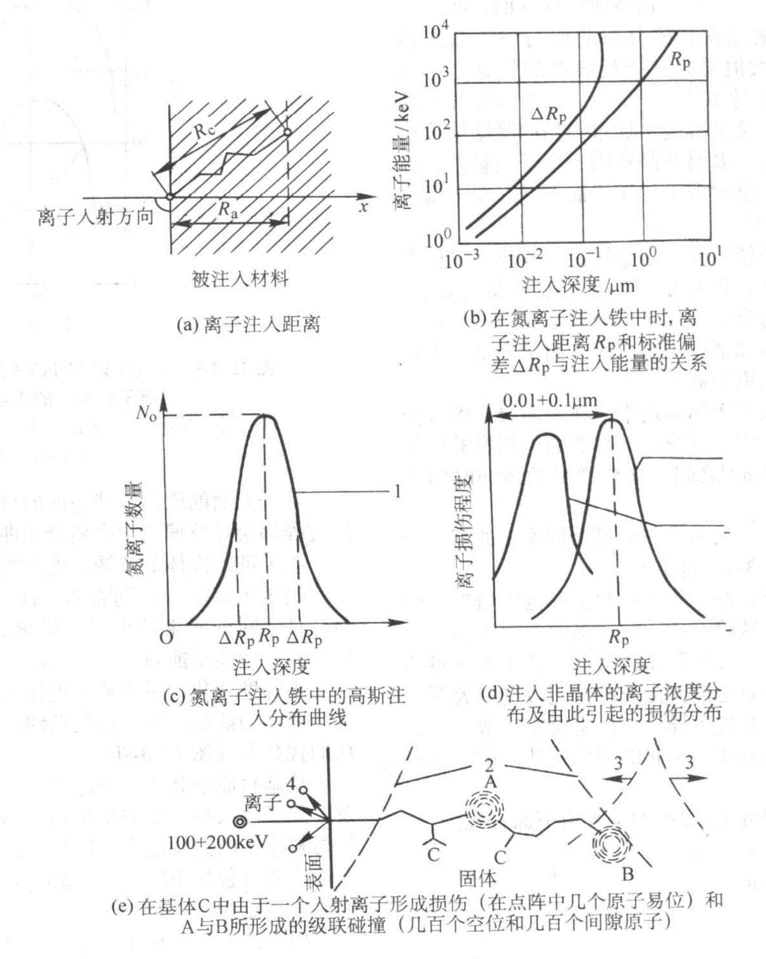


图 12.3-3 注入深度

1—注入分布曲线；2—损伤分布曲线；3—注入原子扩散；4—溅射的原子

根据此式可方便地估算出注入层内的峰值浓度。例如，将100 keV氮注入到纯铁中，按照史密斯计算表格可以查出，$R_p = 117$ nm，$\Delta R_p = 42$ nm。铁的密度为7.86 g/cm^3。设注入剂量为1×10^{17} N$^+$/cm^2，则峰值浓度

$$N_{max}=\frac{0.4\times1\times10^{17}}{420\times10^{-8}}\approx0.95\times10^{22}\ \mathrm{N^+/cm^3}$$

可将单位体积内的离子个数转化为原子浓度。

铁的浓度　$N_{Fe}=\frac{\rho\times N_0}{M}=8.45\times10^{22}$　Fe/cm^3

所以，N的相对最高浓度（原子分数）

$$C=\frac{N_{max}}{N_{max}+N_{Fe}}=10\%$$

式中，ρ为铁的原子密度；N_0为阿伏加德罗常数，6.023×10^{23}；M为铁的原子量。

注入曲线就是基材材料中不同深度处注入离子分布的曲线。注入离子的最大密度，特别是轻元素离子的最大密度，不在基材材料的表面，而是在距离表面大约十分之几微米处，这是由于逆散射和离子与基材材料电子的非弹性碰撞作用。注入离子与基材材料原子相碰撞，导致其位移、随后又导致辐射损伤的形成。由于离子能量（几十keV）是晶格中原子结合能（在金属中约为25 eV）的几千倍，所以一个离子有能力把几千个原子撞击出它们原来的位置。通过各种方法，注入离子沿着它的路径产生了一个几至几十纳米的强损伤区，称为级联。由于原子的二次被撞击出原位置的作用，随后级联在离子的运动方向上增殖。因此，损伤的数量是注入原子数量的2~3倍，通常损伤足够大时就会达到饱和。因为损伤形成的可能性取决于原子核减速的横截面，所以注入材料的原子置换（辐射损伤）的分布曲线与注入曲线相似，可是损伤曲线的最大值总是在接近表面的位置上（图12.3-3d）当离子的剂量超过10^{14}离子/cm^3，由于原分开的紊乱区叠加，并且点缺陷密度的提高会通过损伤的凝结导致非晶区、位错和微孔的形成。基材非晶所需的离子剂量的临界值随着离子质量的增加和基材温度的下降而下降。在金属材料的惰性气体离子注入中会产生微孔。

注入离子可能位于位错边界，占据置换位置或形成包含新相的物质。在注入时形成的许多损伤在室温下发生萎缩，而仍保留的损伤的分布与合金添加剂的分布是相似的。在注入材料里原子置换的数量和范围主要取决于离子剂量，也就是取决于单位面积的注入离子数量。

在大多数的离子注入的实际应用中，在表面层获得百分之几到百分之几十的合金添加剂浓度是重要的。相应的离子剂量应在10^{16}~10^{18}离子/cm^{2}之间。这样剂量的传递时间在几十到几百秒内。

对于小剂量的离子，注入曲线非常符合理论上的高斯分布（见图12.3-3c和图12.3-4－曲线1′）。

离子剂量的增加会导致原子置换的数量和范围增加，而原子置换与晶格内明显的缺陷有关。渗透最深的离子是人射方向与晶格中“空位”（注入离子可填充）和被注入材料的晶轴方向一致的离子。这就是前面提及的沟道效应。大部分减速的离子沿晶格移动，并且不导热。但也会有反常的扩散作用，是由于注入离子沿着注入引起的损伤移动。扩散的速率主要取决于温度。

注入离子的浓度和剂量Q_i之间的关系由下面方程给出

$$N(x)=\frac{1}{2\pi}\frac{Q_i}{\Delta R_p}\exp\left[-\frac{(R_p-x)^2}{2\Delta R_p^2}\right]\tag{12.3-3}$$

当$x=R_p$时

$$N_{max}=\frac{1}{2\pi}\frac{Q_i}{\Delta R_p}\tag{12.3-4}$$

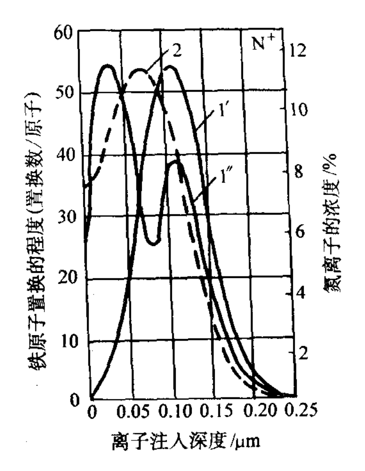


图12.3-4　离子剂量为1×10^{17} N$^+$/cm^2，能量为100 keV的氮离子注入纯铁时的离子浓度分布曲线

（1′—在室温下，1″—在200℃），由注入氮离子引起的铁原子位错浓度（在室温下）分布曲线（曲线2）

（曲线1′和2—典型的曲线，曲线1″—来源于）

从上面的方程可以看到，随着离子剂量的增加，注入材料的离子浓度也增加，并且注入曲线的特征发生了变化。

实际上，当剂量Q_i较大时，浓度分布曲线$N(x)$偏离于高斯分布（图12.3-5），并且不与最大值$N_{max}(x=R_p)$对称（见图12.3-4，曲线1″）。

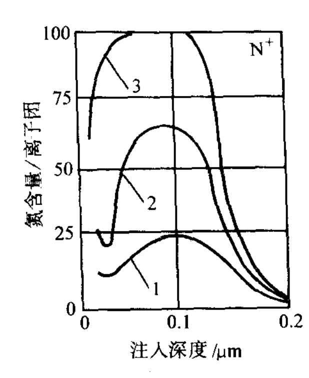


图12.3-5　氮离子以75 keV的能量注入纯铁时不同离子剂量下的氮浓度曲线

1—剂量3×10^{17} N$^+$/cm^2；2—剂量6×10^{17} N$^+$/cm^2；3—剂量1×10^{18} N$^+$/cm^2

除了上面的原因，减速区的材料离子混合以及可能的扩散过程都会导致偏离于高斯分布曲线。

离子进入固体的渗透深度相当小——只有在特殊情况下才会超过1 μm，并且随着离子团的增加快速下降（图12.3-6）。对于同种元素的离子，渗透深度会随着加速电压（图12.3-7a）和离子能量（图12.3-7b）的增长而增长。为获得一个小梯度变化的最大峰值的注入曲线，可以在注入过程中提高离子的能量。最上面的曲线是不同能量下获得的注入曲线的代数和（图12.3-7b）。另一种方法是增加离子剂量。

从基材原子和注入的原子之间可以形成化学键的观点出发，离子注入是一个非平衡热力学过程。由于注入原子和基材材料原子的充分混合，发生的扩散现象比包括熔化在内的普通冶金过程快10^4倍。因此产生了其他传统方法不可能获得的亚稳定相。

由于注入是将离子引入基材材料，而物体的体积基本没有增大，所以离子注入伴随着压应力的形成和被注入材料表面温度的局部升高。在级联区，撞击离子会在不到10^{-11} s内

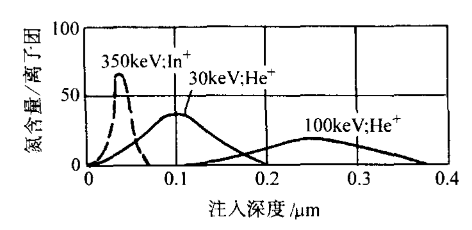
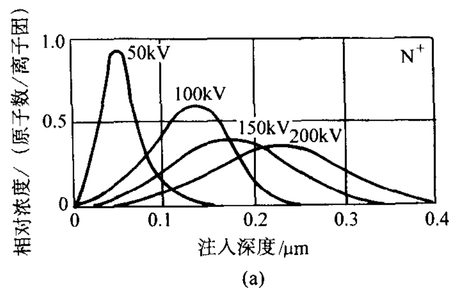


图 12.3-6 采用不同离子能量的注入深度和氮浓度关系曲线（离子注入黄金）



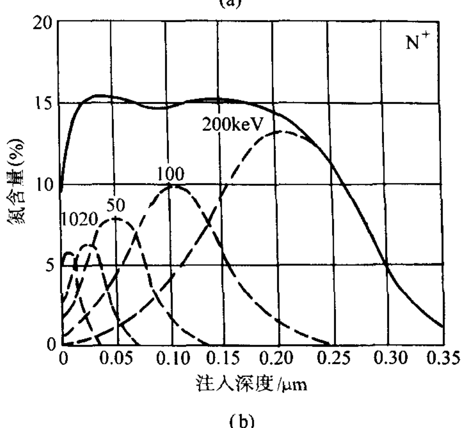


图 12.3-7 采用不同离子能量的注入深度和氮浓度关系曲线（离子注入钢）

使局部温度达到 1 000℃左右。被注入材料的加热主要取决于离子的能量和剂量，也可以用所提供的能量密度描述。当能量密度为 10 kW/m^2 时，材料表面在几分钟内就可以加热到 350～500℃，当能量密度为可获得的最大值 6 000 kW/m^2 时材料会熔化甚至蒸发。通常在注入过程中，不让基体材料表面的温度超过 200℃，由此来消除或减少基体材料性能的变化和基材的变形。

2.2 脉冲离子束注入

考虑到脉冲离子束与固体相互作用的非静止性，又由于离子脉冲的能量很高，时间足够短，离子束会使固体表面薄层熔化（这种现象在连续离子束的应用中是看不到的），并将外来成分（离子束离子）引入到熔化液体中。

在金属和合金的情况下，表面特性的改变是三种过程共同存在的结果。

1）热过程　熔化、再结晶、快速冷却（速率为 10^7 到 10^{11} K/s）。

2）应力过程　是由冲击波（烧蚀或膨胀作用）形成的应力增长引起的，而冲击波与熔化材料极快速的蒸发有关。

3）物理-化学过程　与以离子形式进入熔化区的外来元素的供应有关，或与涂在基料上的材料有关，这些离子是由离子束中的离子喷射出来的；与热过程相结合，自然也有合金化过程。

这些过程的相互作用取决于离子束的参数、它们的平均能量和注入材料的热特性参数。

3 离子注入设备

为了进行离子束注入，所需要的特殊离子加速器被称为离子束注入机。离子注入机按能量大小分为：低能注入机（5～50 KeV）、中能注入机（50～200 KeV）和高能注入机（0.3～5 MeV）；按束流强度大小可分为：低束流、中束流注入机（几微安至几百微安）和强束流注入机（几毫安至几百毫安）。强束流注入机适合于金属离子注入。

离子注入机按束流工作状态可以分为两种。

1）产生连续离子束的，传统上称为单一离子注入机。

2）产生脉冲离子束的，是各种高电压离子二极管或离子真空管。

第一种离子注入机从注入技术问世以来就被用于离子注入，而第二种是 20 世纪 80 年代产生的，一般用于实验研究。

3.1 连续离子束注入机

连续离子束注入机（图 12.3-8）的主要组成部分是离子源、分离器、聚焦和加速系统、偏转系统、真空系统和注入工作靶室。

（1）离子源

这是注入机最重要的功能元件，用于形成最初的给定类型正离子束。它包括一个放电腔，气体、固体蒸气或气化成分在这里电离；一个输出装置，它用于从离子区抽取离子形成离子束并送到聚焦-加速系统。离子源的特性由注入机的技术可行性和有效性决定。

根据离子形成物的离子化机理，离子源可分为三类。

1）在气相中放电的通常称为等离子体注入机

① 从放电等离子体中抽取离子的。火花放电（在注入机中很少用），伴随细小的电弧放电（也很少用）。

② 磁场或无磁场的低压电弧放电。在注入机中最有名的也最常用的是伯纳斯（Bernas）、尼尔逊（Nielsen）和弗利曼（Freeman）源。伯纳斯源在气体压力为 1.33 Pa、电压为几十到几百伏特、电流为几十安培时产生电弧放电。伯纳斯源的磁场是由高达几百高斯的电磁铁产生的，磁场方向垂直于离子的输出方向。磁场用于限制离子从放电中心部分逃逸，并通过扩大电子运动路径来提高离子化效率（图 12.3-9a）。伯纳斯源的放电发生在热阴极和阳极之间。为了避免电离材料的凝结，放电腔应用电阻加热器加热，并且用钨或钼箔将放电腔隔开。与此同时，放电腔必须用水集中冷却。被电离的材料变成一种纯元素或一种化学成分，然后在合适的压力下，以质量为 1 毫克到几百毫克的小部分的蒸气形式提供给放电腔。蒸气的质量取决于注入离子的剂量，也取决于用于形成给定元素离子的化学物质的类型。注入元素的蒸气或化学成分在分隔的加热腔中形成，并以一个可控的方式供给放电腔。通常，为了维持放电过程，一般提供一种辅助气体（例如，氩或其他惰性气体），或提供化学反应气体（例如 PCl_3，ClF_3，Cl_2，F_2），并能在离子源中形成所需要元素的卤化物及化学合成的化合物，以获得更容易电离的材料。主存器和放电腔的高温（达到 1 600℃）能够在高密度输出电流下获得大多数元素的离子，不仅元素的电离可达到 2～4 倍，而且还能在不增加输出电压的条件下获得高能量的离子。

在尼尔逊源（图 12.3-9b）中，以线圈形式通以直流电的阴极，提供电子到放电区，阳极是一个石墨棒。尼尔逊源用于产生气体和固体元素的离子。

上面讲述的离子源是用途最广的，并且大多数离子产生在原子质量为 1 到 240 的范围内。这种离子源的特征是具有热阴极和能使固体材料蒸发的加热器。这种离子源大都被用作实验室注入机。

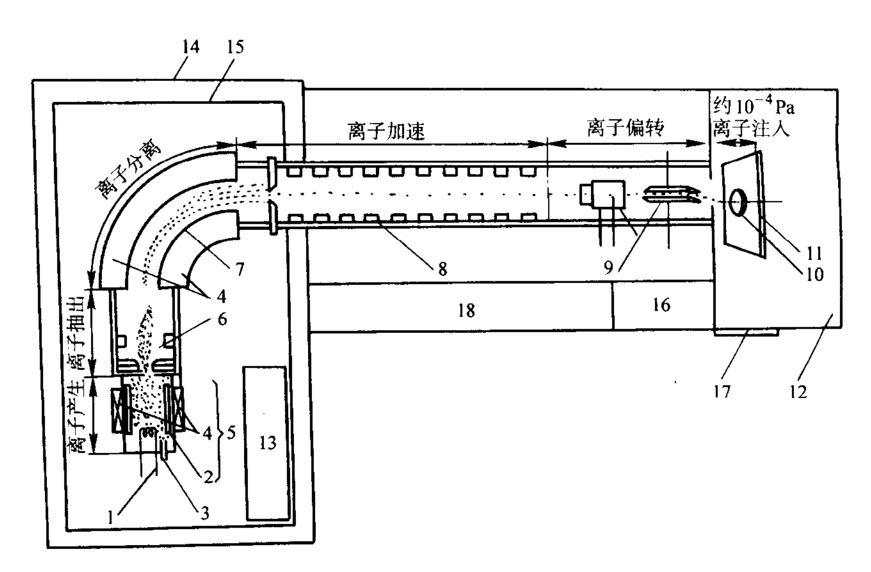
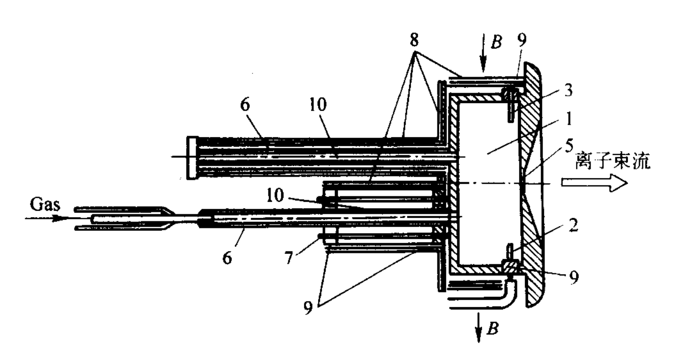
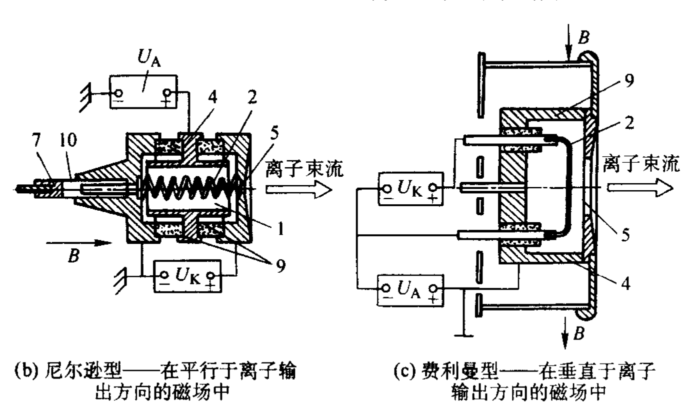


图 12.3-8 具有电偏转离子束的离子注入机

1—炽热的阴极；2—阳极；3—电离介质的引入；4—磁铁；5—离子源；6—输出腔；7—离子分离器；8—加速管；9—偏转系统；10—工件；11—实验平台；12—工作靶室；13—电源；14—保护屏；15—高压区；16—控制台；17—观察口；18—泵系统



(a) 伯纳斯型——在垂直于离子输出方向的磁场中



(b) 尼尔逊型——在平行于离子输出方向的磁场中

(c) 费利曼型——在垂直于离子输出方向的磁场中

图 12.3-9 低电压电弧放电的电离源

1—放电腔；2—阴极；3—对阴极；4—阳极；5—输出孔；6—储存器；7—加热器；8—反射器；9—绝缘器；10—主要材料；*B*—磁场的感应方向

在工业离子注入机中，通常使用一种元素的专门离子源，其具有一个冷阴极，这种冷阴极使用寿命长，能够获得相对小的离子束电流并且仅用气体工作。其中弗利曼的小孔源（图 12.3-9c）就是一种氮离子强离子束离子源。它的阴极由钨丝构成，其位置非常接近于小孔形状的输出口。小孔源配合强阴极辉光电流（约 100 A）以及垂直于离子输出方向的磁场作用，就在输出小孔对面获得了最大等离子体密度。

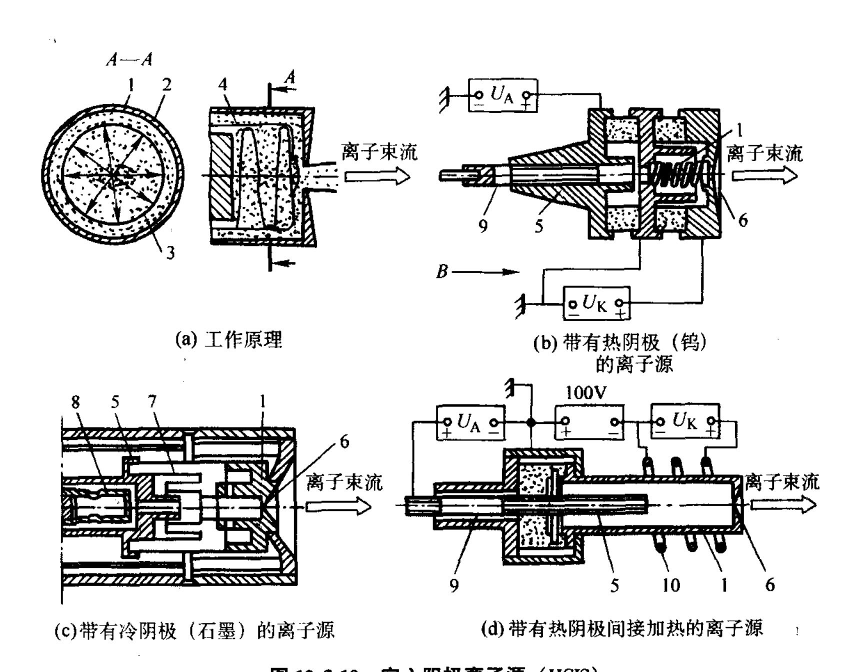
③ 具有电子振荡的潘宁源（F.M.Penning），是具有热或冷阴极的离子源。最有名的是希德尼斯（G.Sidenius）源和它们的不同型态。图 12.3-10 显示了这种离子源的工作原理。这种离子发射体是低压放电的等离子体，在电极系统中被激活。在这种电极系统中，阴极是中空的圆柱形的线圈（图 12.3-10b）或固体（图 12.3-10c）。中空的热阴极的辉光来源于直流电，并且阴极被加热到可获得大电子发射流的温度（图 12.3-10b）。当合适的电压条件被满足时，放电腔中的电弧放电被激活，并且形成等离子体，等离子体又被空间电荷



的双极层从热阴极屏蔽。实际上，全部使用的电极电压位于这个层上，并且在这个区里电子从阴极射出，获得足够的能使气体离子化的能量。在放电腔中，可以存在也可以不存在磁场。在第二种情况下，电流通过阴极时产生的磁场可能被外部的场所补偿。在没有磁场的情况下，电子沿垂直于源轴的方向运动，在穿过等离子体后，电子被电场减速，这个电场在阴极发射离子的点的对面层中，电子逐渐慢下来。随后电子的方向倒转了，并且电子在放电等离子体的方向上被加速，接下来在阴极减速。这种循环被反复进行，使得电子在中空的阴极里振荡。最大的电离发生在离子源附近。通过应用合适的抽取电压，离子以高密度离子束的形式被从离子源中输出。希德尼斯第一次证明热阴极源的存在。并且热阴极源在放电区可以获得密集的等离子体，同时离子化过程具有较高的效率。

在冷阴极的离子源（图 12.3-10c）中，气体和来源于蒸发器的气体的电离是通过利用电子轰击获得的，轰击电子是冷阴极在外加压力作用下发射的。通常，离子源工作起始于氩放电。氩随后又被不同的指定用作电离的材料代替。

图 12.3-10d 显示具有圆柱形阴极的离子源，它通过由炽热的钨极射出的电子轰击直接加热。在将圆柱形阴极加热到一个合适的温度后，电子从圆柱体的内表面射出，在阴极和阳极之间的电场加速，并把用于注入过程的物质电离。这种离子源也可以作为热发射进行。这对在低电离电位条件下元素离子的产生，具有特殊的重要性。



(a) 工作原理　(b) 带有热阴极（钨）的离子源

(c) 带有冷阴极（石墨）的离子源　(d) 带有热阴极间接加热的离子源

图 12.3-10　空心阴极离子源（HCIS）

1—空心电极；2—双极层；3—等离子区；4—电子路径；5—阳极；6—输出孔；7—绝缘体；8—存储器；9—蒸发器；10—钨线圈

2）热发射　来源于固体表面的离子的热发射（图 12.3-11）。这种离子源的工作原理是利用原子撞击金属表面来电离。具有直径为 0.2 mm 输出孔的中空钨棒和铼箔一起被通过炽热的外阴极发射的电子加热到大约 2 500 ~ 3 000℃。被指定用来注入的物质的原子通过蒸发器进入中空棒的里面，原子在这里与铼箔表面接触后进行热电离。这种源不仅可以获得单个原子元素的离子，也可以获得分子的离子。

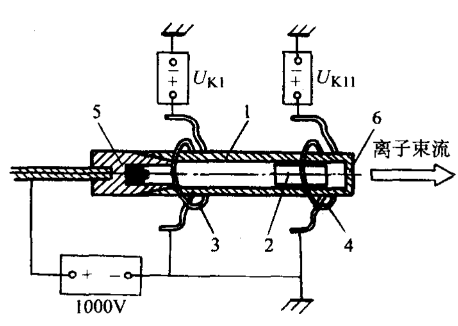


图 12.3-11　热发射离子源示意图

1—钨棒；2—铼箔；3—钨极Ⅰ；4—钨极Ⅱ；5—蒸发器；6—输出孔

3）加速电子的轰击（不用于注入机）。

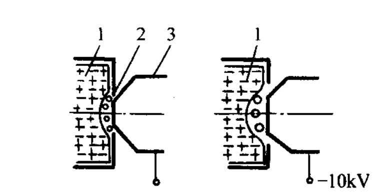
（2）输出系统

这些系统由一个、两个和三个平的、圆柱状的或锥状的电极组成，第一个电极用于输出离子，其余两个用于形成电子束（图 12.3-12）。对于电极，电压可加到几十 kV。输出系统的控制包括外加电压值的变化，或电极相对于离子源位置的变化。

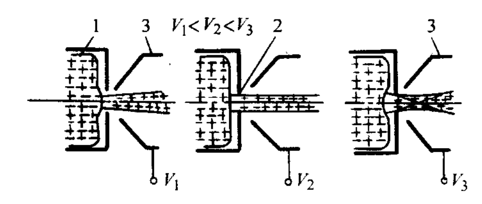
对于单个电极的输出系统，离子的输出和加速是在锥状电极的作用下产生的，锥状电极位于输出孔附近，其电位相对于离子源是负的（图 12.3-12a）。依据这个电位值和放电参数，位于源中的等离子体可以流动或进入源的内部，它的边界表面呈现凸或凹的月面形（图 12.3-12b）。

（3）聚焦-加速系统

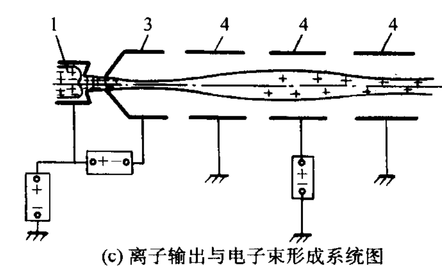
这个系统由一个高压电源和一个单一的光学系统组成，可以产生一个合适的电场，离子在这个电场中被加速并形成截面为圆形（通常直径为 2 ~ 10 μm）或长方形的离子束。在最简单的情况下，聚焦系统由三个静电透镜组成（图 12.3-12c）。通常，单个光学系统也被称为加速管，它包括十几个可提高电位的光栅。加速电压越低，光栅越少。在电压为 40 kV 的系统里，仅有一个光栅。电压的选择取决于所要求的注入深度和所用的离子类型。在半导体注入技术中，工业注入机的电压为 5 ~ 300 kV；在非半导体注入技术中，电压为 50 ~ 100 kV，而实验室设备的电压可达 500 kV。



(a) 正离子从放电等离子体中输出示意图



(b) 等离子体月面的形成方法



(c) 离子输出与电子束形成系统图

图 12.3-12

1—等离子体；2—输出孔；3—输出电极；4—电极；V—电位

(4) 离子分离器

分离器被用于在离子束中精确地选择离子。分离器受两个平面（所谓的磁场透镜）限制，利用均一磁场的作用，仅允许给定 e/m 比率的离子通过。这个磁场影响单一能量离子的离子束。大多数常用的分离器是电磁的。

正式由于这一点，经过分离器的离子束摆脱了离子和物质颗粒形式的污染物，这些离子和物资颗粒与所要求的不同。这种污染物源可能是未被完成净化的气体和蒸气，也可能是来自离子源电极的气体释放的颗粒，可能是从电极表面喷射的原子和来自电离化合物的离子。例如，如果 Cr 离子的基材使 CrCl，则 Cl 离子在分离中被分离并扣留，而只有 Cr 离子被准许通过，这和从 NaCo 混合物中获得 Na 离子的情况很相近的。

(5) 扫描系统

采用离子束扫描被处理的材料以确保注入过程的均一性，该系统包括以下几个部分。

1) 在 x-z 轴的偏转离子束的系统（扫描器）。

2) 可在工作台 x-z 平面上移动的机械进给系统和固定的离子束系统（图 12.3-13）。

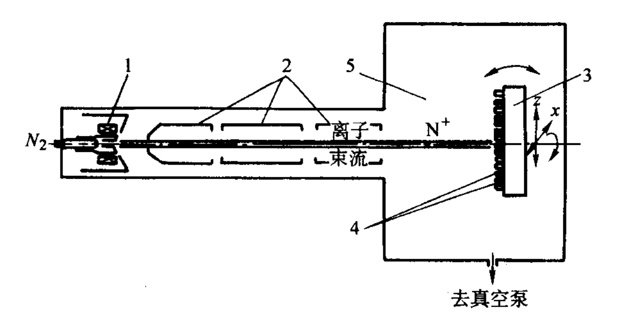


图 12.3-13 具有固定离子束和可移动工作台（z-x 平面）的离子注入机简图

1—具有离子源和输出电极的放电腔；2—三电极离子束聚焦系统；3—可移动的平台；4—处理的工件；5—工作靶室

3) 离子源的机械偏转系统及输出、加速系统，一般离子束系统安装在同一个方向上，有专用装置可对离子束进行屏蔽。

(6) 真空系统

真空泵、真空管和真空量具系统用于在工作靶室内获得输出和加速区域的真空。高真空在低工作电压的系统里具有特殊重要的意义，而简单光学系统里的软真空可能导致离子束流的损失达到 90% 并使清晰度退化。

(7) 工作靶室

这个腔用于放置被处理的工件。可以固定、移动（在两个方向上）和旋转工件（对特殊形状的工件是特别重要的）的机械系统，使被处理元件不相互屏蔽入射光（图 12.3-14）。而且这个腔装配了可冷却的加载和卸载系统。冷却是通过水套或水槽强制进行，或者通过释放热量的辐射管自然冷却。实验室注入机装配的系统比工业注入机多，例如还需装有加热器、测角仪、冷冻机等。

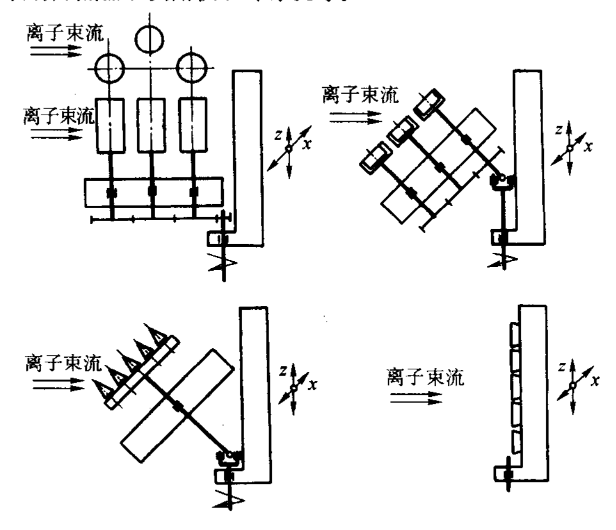


图 12.3-14 利用可移动的 z-x 平台使工件移动的例子

(8) 单束和多束注入机

大多数的离子注入机是单束设备（见表 12.3-1）。双束注入机可以接到同一个方向的两个独立源的两个离子束，但双束注入很少使用。三束注入机更少使用，而四束注入机仅在特殊情况下使用，并且主要用于实验目的。我国已拥有多重离子源注入机，可同时注入几种金属或非金属元素来形成优质金属表面合金，或含有各种硬化相的抗磨损和抗腐蚀表面。

(9) 强束流金属离子注入机

采用溅射离子源，可引出周期表上任意一种元素，引出电流 10 ~ 200 mA，也可给出多电荷离子。该设备由于体积庞大，主要用于离子束的材料改性研究。表 12.3-2 给出了部分使用的强束流金属离子注入机。

目前，世界上有数千台离子注入机，包括实验室和工业的设备。它们主要被用于半导体注入。通常实验室注入机是多功能的，因此具有更复杂的设计。工业注入机通常被作为单一用途而制造，多数不带有离子分离器，在大多数情况下，只被设计为一种类型离子的注入。

3.2 脉冲离子注入机

脉冲离子注入机包含离子二极管和离子真空管。

用于注入目的的离子二极管主要用于半导体工业，在 20 世纪 70 年代后期开始使用；在 20 世纪 80 年代初期，开始利用脉冲离子束作实验，在磁场绝缘离子二极管的作用下产生脉冲离子束（表 12.3-3）。

表 12.3-1 连续注入机的技术参数

牌 号	离子能量/keV	电流强度/mA	加速电压/kV	离子分离器	加载温度/℃	离子类型	最大注入面积/mm²	负载质量/kg	备 注
PIMENTO(U..K)	10 ~ 100	5	100	NO	—	N_2	50 ~ 80	—	比大电流注入机小 20 倍
大电流注入机(U..K)	60	10 ~ 25	—	NO	—	N_2	2 000	1 500	工作室：直径 2.5 m、长 2.5 m 压力：1.3×10^{-5} Pa
ZYMET Z 100 (USA)	50 ~ 100	5	—	NO	< 200	N^+(40%) + N_2(60%)	400 或 49 062.5	—	用于刀具和机床附件 最大工件尺寸：300 mm 单层注入宽度：30 mm
ZYMET Z 200 (USA)	100	10		NO	< 200				用于离子混合注入
TECVAC 221 (U.K)			90		< 100		165		用于离子混合注入 最大工件尺寸：1 m 单层注入宽度：40 mm
Westinghouse (USA)		0.5 ~ 2.5	100	—	—	—			用于刀具
Fraunhofer 研究所(德国)	离子束功率 1 kW	1	60 ~ 100	NO	—	—	1 225	35	
Riken (日本物化所)	20 ~ 100	13	—	YES	-150 ~ 500	Ti, Al	360	—	
IMTE (波兰)	50 ~ 100	1	60 ~ 100	NO	20 ~ 600	N_2	225	—	
Wid-63 (波兰)	80			YES	—	原子量小于 200 的元素			辐射均匀度：5%
UNIMAS-79 (波兰)	330			YES	< 600	原子量小于 200 的元素	1 962.5		辐射均匀度：3%

表 12.3-2 用于材料改性的强束流金属离子注入机

名 称	能量/keV	束流/mA	离 子	分析磁铁	靶 室	产 地
强氮离子束流注入机	100	0 ~ 40	N	无	直径 2.5 m 工件重 2 t	英国哈威尔原子能研究中心
1090 型强束流多用离子注入机	200	5 ~ 10	Ti、Ta、Cr、B、C	有	1 600 cm²、工件可移动、转动，可水冷	丹麦丹物公司 (Danfisik)
工业用线型离子注入机	150	0 ~ 40	N 和金属离子	无	1 × 0.7 × 0.6 m 连续供应工件	德国凯撒斯劳顿大学 (Kaiserslautern)
强束流金属离子注入机	300 ~ 1 800	0.2 ~ 6	Ar、Kr 和金属离子	有	简易靶室	丹麦丹物公司 (Danfisik)
MEVVA 源离子注入机	20 ~ 120	0 ~ 1 A (脉冲)	Ti、W、Mo 和金属离子	无	简易靶室	美国劳伦兹贝克实验室
强束流金属离子注入机	20 ~ 80	5 ~ 20	Ti、W、Mo 和金属离子	无	直径 50 cm、两维平动、一维转动	北京师范大学
等离子源离子注入机	20 ~ 100	0 ~ 8 A (脉冲)	N、N_2	无	直径 355.6 mm 高 406.4 mm	美国威斯康星大学

表 12.3-3 脉冲离子注入机的技术参数

类 型	离子能量/keV	脉宽/μs	能量密度/J·cm⁻²	离子数量/cm²	输入能量/kJ	离子类型
离子二极管 (俄)	200 ~ 600	0.05 ~ 0.1	1 ~ 8	$10^{12} \sim 10^{14}$		氢 + 碳
RPI - 15 (波兰)	5 ~ 30	0.3 ~ 1.0	1 ~ 6	$10^{12} \sim 10^{15}$		氘或氮
离子真空管 (波兰)	5 ~ 20	1	2 ~ 5.6	$10^{13} \sim 10^{15}$	30	氢或氮

通过利用表 12.3-3 给出的参数获得的脉冲离子束是具有高渗透能力的能量载体，在钢中渗透 35 ~ 45 μm，在铝和铜中渗透 150 ~ 180 μm。可能使基体表层或表面优先沉积层发生重熔，但由于离子能量小，不能用于铜及合金的合金化。

离子真空管属于棒形枪的离子发生器，是一种脉冲等离子体加速器，用于离子重熔。离子产生于透明的柱状电极间气体的强电流放电所产生的等离子体。离子的加速伴随电流流经其自身磁场所引起的强烈阻塞而发生（图 12.3-15）。产生的脉冲离子——等离子体具有几万安培和千兆瓦的瞬间能

量，可以使亚表面层熔化约 1 μm，并且可以同时引入添加剂成分。低能量的离子（5～20 keV）可以掺杂半导体材料，但对于钢的合金化，能量是相当小的。最初的实验结果显示，在某些情况下，表面重熔后，材料的微观硬度提高，但它的粗糙度降低。可能形成微坑，也就是所谓的“桔子皮”。离子真空管的发展目标在于使表面的强烈加热与离子注入结合，而不是为了重熔表面。但是，该技术的应用可以使金属和合金产生合金化并能实现技术应用。通过给出几十到几百 eV 的离子能量，脉冲持续时间延长到约 10～100 μs，并且离子的量增加到 10^{16}～10^{18}/cm² 就可以实现合金化。

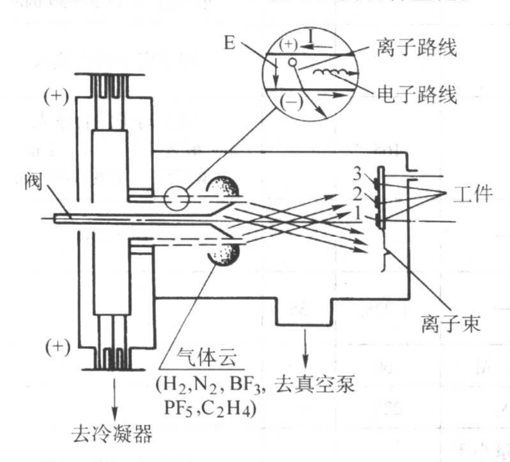


图 12.3-15 离子真空管设计图

4 离子束注入工艺

离子束注入技术最根本的优点在于：可将任何选定成分的金属或非金属的气体离子或固体离子注入任何材料。一般被注射材料表面绝大多数是未经预覆层的，也有在注入前先预置金属或混合覆层的。迄今为止，后一种情况应用得较少，但却呈现出极好的应用前景。离子注入技术有很多优点，当然也有其局限性，离子注入的局限性主要由加工表面对离子束的溅射造成，可以通过采用不同的注入工艺来进行控制。

依据离子的能量、剂量、注入速度，以及有无覆层及外来金属离子，以及加工过程中离子束的个数，所有形式的离子注入工艺可分成四类（图 12.3-16）。

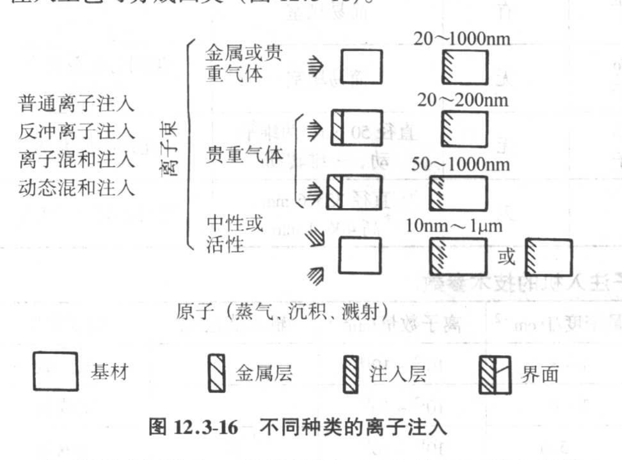


图 12.3-16 不同种类的离子注入

1）普通离子注入 最早使用、最为熟悉、研究得最多的离子注入技术，应用于无预覆层的金属材料的合金化。由于被注入材料的及离子种类的不同，合金元素所占比例可在 10%～20%之间。被注入材料表面无明显的空间尺度或粗糙度的变化。

2）反冲离子注入 反冲离子注入通过惰性气体离子轰击被注入金属材料表面薄层来完成，被轰击薄层通过电离、PVD 或 CVD 技术沉积在基体上，由于离子的猛烈轰击，表面薄层中的原子获得了极大的能量并进入到被注入材料中（见图 12.3-17a）该方法能使注入水平达到 50%，但注入过程的工作参数较普通离子注入高。例如，离子能量与沉积层厚度有关，反冲离子注入一般超过 150 keV（对普通离子注入来说 60 keV 就足够了），而离子电流从 10 μA～100 mA 不等。注入过程典型的持续时间在 10～100 s/cm² 之间。

以上两种形式的加工都不会改变被注入材料的几何形状。

3）离子混合注入 离子束混合注入用于改善基材与覆层间的结合力，覆层被预先涂覆在基体上，有较大的厚度或者是混合层（A 与 B）。通过正确地选择工艺参数，在相界上发生了两种物质的混合（见图 12.3-18），产生了连接体：基材－覆层（A 和 B）。结果，预覆层逐渐向基体材料迁移，其间形成了良好的附着作用（见图 12.3-17b）。基体材料的空间尺度发生了变化。例如，应用该方法可以提高 TiN 覆层和基材的附着力，TiN 覆层可以通过 PVD 方法沉积于工具钢、不锈钢等之上。用该方法加工时，被注入材料需要处于较高的温度，以提高扩散性。

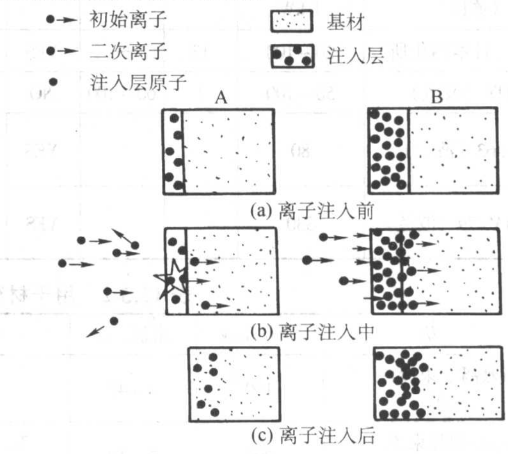


图 12.3-17 离子注入的状况
A—异类离子注入；B—产生中间相的离子束混合注入

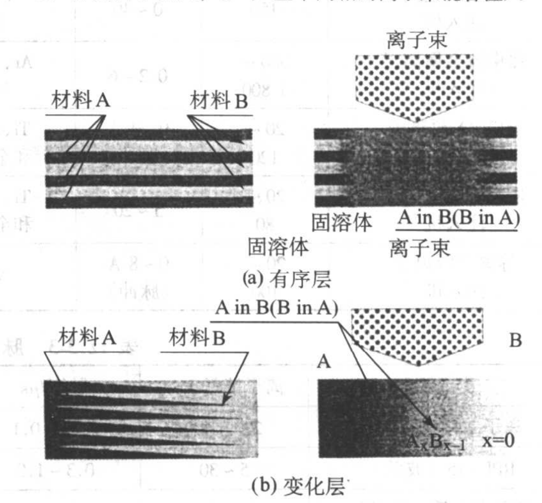


图 12.3-18 对两种多层结构的离子束混合举例
（对动态混合同样正确）

4）动态混合注入（或称动态反冲混合或离子增强混合）

动态混和注入采用了一种离子混合形式，是目前最先进的工艺，显示出广阔的应用前景。其混合过程既可发生在基材同时被两个或更多离子束注入期间，也可发生在预覆层通过

蒸气（见图 12.3-19）或离子溅射（见图 12.3-20）等方法沉积基材期间。前一种情况是指双离子束（三或四个离子束）注入，后一种情况可被看作属于 PVD 方法的离子束增强工艺（离子束联合沉积或离子束增强沉积）。其结果既改善了覆层与被注入材料的结合力，又改善了覆层的微结构（与空间尺度的改变相比），也可以说是将普通离子注入、反冲离子注入结合了起来（没有空间尺度改变）。注入电中性离子可改善覆层的渗透能力，同时，注入电抗性离子可获得不同的表层，如氮化物、氧化物等。

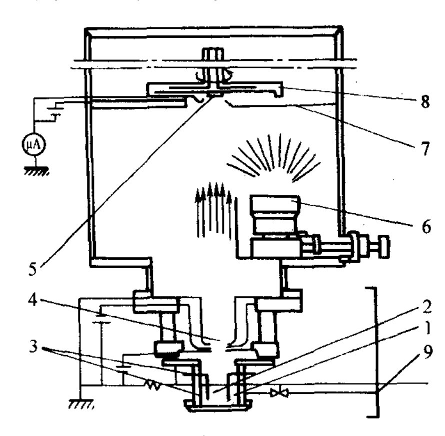


图 12.3-19　动态离子束混合试验装备的示意图
1—离子发射器；2—离子源；3—磁铁；4—聚焦—加速电极系统；5—注入及喷涂材料；6—金属蒸气源（金属被离子束蒸发）；7—层厚度计量器；8—被注入及喷涂材料的固定装置；9—离子气入口

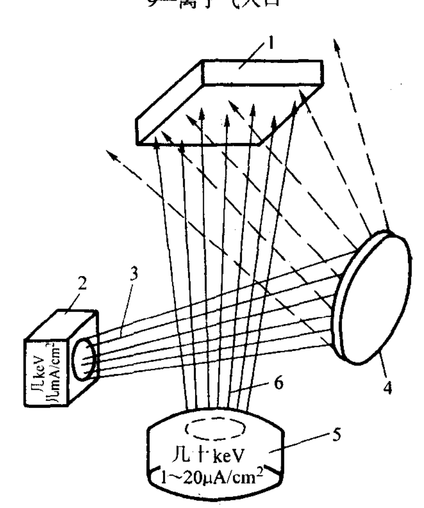


图 12.3-20　利用离子溅射的动态离子束混合方法
1—被蒸气沉积或喷涂表面；2—喷涂目标材料的低能离子源；3—等离子体；4—由喷射材料制成的标体；5—高能离子源；6—离子束

例如，利用如图 12.3-19 所示设备向金属基体上沉积 BN 或 TiN 涂层。硼或钛在电子流的影响下蒸发并沉积于被注入材料上，同时受到 30 keV 的氮离子的轰击。介于 BN 或 TiN 涂层与基材之间，形成了一个厚度为 40 nm 的过渡层，该层包含有注入涂层的氮离子。采用这种方法获得的附着力约为采用传统粘接方法所获附着力的 10～45 倍。此外，预覆层厚度不会受到物理因素的影响。该方法不仅可以用于注入金属离子，也可用于注入绝缘材料，还可用于制造超薄的连续层（如 4 nm 的金覆层），以及用其他方法无法获得的覆层且可保证覆层的连续性。图 12.3-21 给出了实现离子注入的示意图。

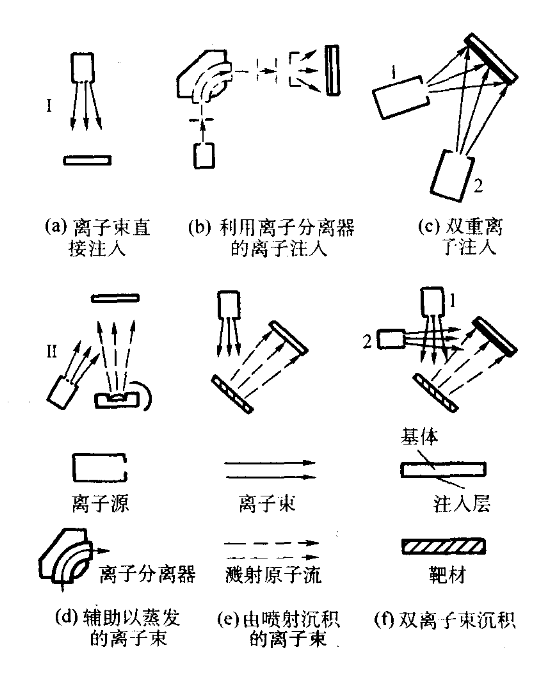


图 12.3-21　离子注入过程示意图
I—初级或第二级离子注入；
II—离子束混合，离子束辅助以用 PVD 方法的涂层沉积；
1—第一离子源；2—第二离子源

5　离子注入材料性能的改变

应用离子注入改变被注入材料的性能，这一点要归功于大电流的高效注入机的出现，其电流超过 1 mA。对于许多气体，如氮，其电流可超过 15 mA 甚至达到 300 mA。离子注入可以将一种或多种元素选择性地引入金属表层（不管是未经涂层的还是有异种金属涂层的），且不用考虑热力学平衡。这样就得到了非平衡结构、非晶结构、过饱和固溶体、亚稳态化合物或介稳相，其间分布着很强的压应力。同时，被注入材料以明显的金相学缺陷为特点（见表 12.3-4）。外来原子的引入及精细相的形成限制了位错的运动，进而增加了强度。

表 12.3-4　离子在不同金属基材温度的注入效果

基材温度	注入元素在基材中可溶	注入元素在基材中不可溶	注入元素与基材反应
很低的温度（液氮）	非晶结构	非晶结构	非晶结构
低温（环境）	稳定的固溶体	亚稳定固溶体	形成新相
高温（略低于熔点）	行为与相图相符	元素或金属间化合物团	化合物稳定化或分解

高能原子的高速轰击可使杂质破碎并沉淀于被注入材料内，使材料的结构细化、均匀。在注入材料中可以观察到晶界收缩及位错。增大离子的剂量可导致材料原始结构的变化。因此，就可能获得一种新的、迄今还不为人们所了解的表层形式，这样的表层具有高硬度、高耐磨性、高耐蚀性、及更好的力学性能，疲劳强度也有所提高，同时具备了更好的塑性。

从表 12.3-5 可以看出离子注入对材料性能改进的效果。黑体字所示的性能转变对机械制造行业有重大意义。

通过选取诸如元素的种类、剂量及其能量，以及注入表面温度，即可使材料表面的性能发生适当的转变。对每一种注入元素都存在有最佳的注入剂量，其值的改变依赖于所要获取的性能（如耐磨性、疲劳强度、耐蚀性）。由氮离子注



表 12.3-5　离子注入对材料性能改进效果

机　械	化　学	电　磁
磨损	腐蚀	超导
摩擦	氧化	图像传导
硬度	催化	电阻率
疲劳	电化学	磁性能
塑性		反射性
韧性		电介质
粘接		

入来提高耐磨性，其最佳入射离子剂量为 $2\times10^{17}/cm^2$，为获取相同的性能，碳离子的注入剂量为 $1\times10^{17}/cm^2$，而氩离子约为 $6\times10^{16}/cm^2$。

金属和合金可被非金属元素（如氮、碳、硅，硼、氧、氩、氘、氖等）或金属元素如（钛、铝、铬、铜、碲、金、银、钼、锆、钇）注入。也有可能注入放射性离子。

5.1　被注入材料的摩擦性能

离子注入增加了金属材料的耐磨性。研究离子注入对摩擦性能的实际效果的主要文献都是有关不同级别的钢材的。另有一些研究是有关钛及其合金的。经离子注入后，这些材料出现了更低的擦伤倾向、低损耗以及摩擦因数的改变。

金属材料、陶瓷、烧结碳化物、及人工材料的耐磨性的提高，可通过向其表面注入 N、Ti、C、B、Ta、Mo、Y、Cr、O、P、Zr、Ti + C、Y + N、Ti + Ni（见表 12.3-6）等来完成。然而，多数情况下，合金化金属材料总要用到轻质离子（氮、碳）和中性气体离子。通过将不锈钢与碳、硼、氮、钛合金化或将钛与上述金属化合物结合，其耐磨性可提高近 100%。

表 12.3-6　离子注入提高耐磨性

基材	铍合金	铜合金	钛合金	锆合金	高合金钢
离子	B	B;N;P	N;C;B	C;N;Cr + C	Ta;Ti + C
基材	低合金钢	不锈钢	工具钢	轴承钢	超合金
离子	N	N	N	Ti + C	Y;C;N

耐磨性的提高通常与下列因素有关。

1）硬度的提升缘于异类离子的引入（通常为轻质元素离子，如氮、碳、硼或惰性气体）；表面局部强化归因于压应力的形成、位错团的运动以及良好扩散状态下硬质化合物的形成（如氮化物、碳化物、硼化物）。硬质化合物的形成确保了良好的负载能力，同时，其周围较软的母体材料具有减振性能。

2）通过注入重金属离子（如 Sn、Mo）增加金属表面的塑性，可使摩擦面平滑且不易剥落，同时，注入某些离子（如 Sn、Mo、S、Mo + S、N + Ca、N + Mo）形成了固体润滑层，这些离子可改善润滑性或者能够在磨损过程中形成润滑层（Cr）。另一种可能是，在外表面形成一层很薄的较软的氧化锡或氧化钇的覆层，减少摩擦力，保护内层金属不受磨损。

在众多不同的注入元素中，氮对改善摩擦性能的效果最好。注入氮可提高几乎所有常见金属材料的耐磨性。通过注入不同元素的离子，材料的摩擦因数可降低几到几十个百分点。

若摩擦条件一定，耐磨性的提高依赖于离子注入条件，如离子的剂量（图 12.3-22）及种类（图 12.3-23）。

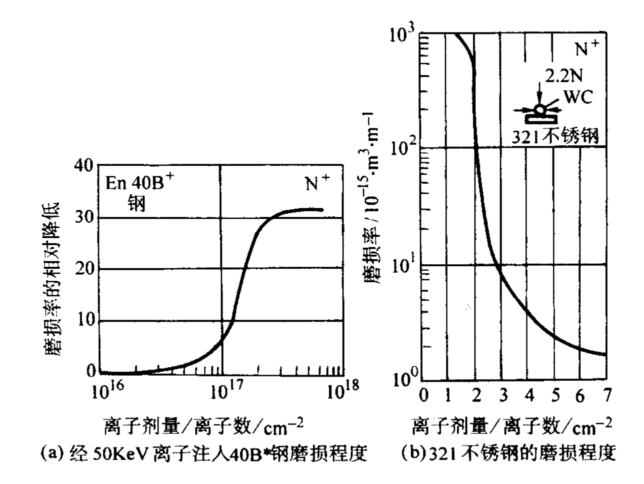


图 12.3-22　磨损率与氮离子剂量的关系

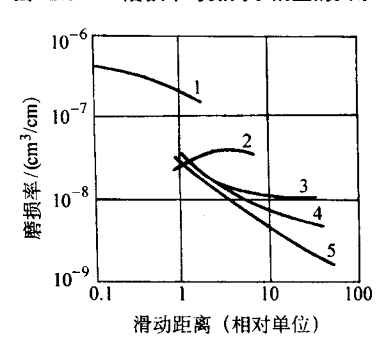


图 12.3-23　滑动距离对 En40B⁺ 渗氮钢磨损程度的影响（针盘摩擦副）

1—未经离子注入；2—以剂量为 $2\times10^{17}/cm^2$ 的 N + 注入；
3—以剂量为 $2\times10^{17}/cm^2$ 的 C^+ 注入；
4—以剂量为 $2.6\times10^{17}/cm^2$ 的 N^+ 注入；
5—以剂量为 $2\times10^{17}/cm^2$ 的 B^+ 注入

若注入条件一定，耐磨性与摩擦种类及状况有关。图 12.3-24 给出了作用于摩擦面上的负载对磨损率的影响。

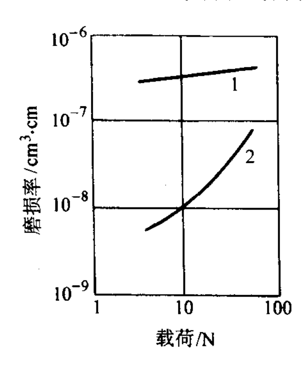


图 12.3-24　载荷对 En40B * 渗氮钢磨损程度的影响（针盘摩擦副）

1—未经离子注入；2—以能量为 50 keV、剂量为 $2\times10^{17}/cm^2$ 的 N^+ 注入

整个摩擦过程中，被注入材料的磨损也不尽相同。通常，过程刚开始时磨损较小，随后逐渐变大。图 12.3-25 给出了经不同元素离子注入的同种材料其磨损量与滑动距离之间的相互关系。图 12.3-26 给出了两种不同材料注入不同种类离子后其磨损量与滑动距离之间的关系。

图 12.3-27 给出了离子注入对不同材料的冲击损耗（每秒冲击 20 ~ 140 次）的影响。离子注入对高速钢的冲击损耗的影响与其对摩擦损耗的影响相同。

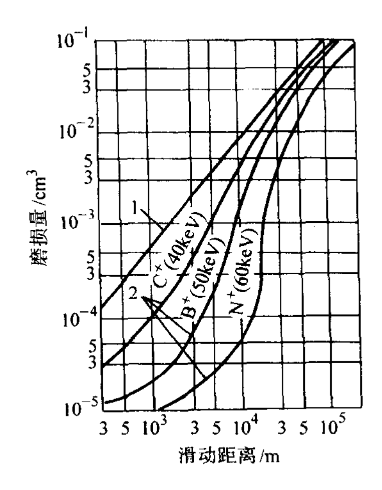


图 12.3-25 滑动距离对烧结碳化物磨损程度的影响（针盘摩擦副）

1—针盘未经离子注入；

2—针盘经剂量为 $3\times10^{17}/cm^2$ 的不同能量的碳、硼、氮离子注入

表 12.3-7 给出了离子注入对磷青铜的摩擦性能的影响，实验采用的是针盘摩擦副。经离子注入材料较未经注入材料的低磨损，在很大程度上是其有较低的摩擦因数的结果，摩擦因数在磨损后期变得尤为重要（见图 12.3-28）。被注入层初始的摩擦因数有时高于未经注入的材料，然而，这种情况在以后的磨损过程中会发生互换。

钢材经锡或钼注入以及随后的硫化处理，可获得较低的摩擦因数（表 12.3-8）。TiN 涂层经氮注入后耐磨性得到了提高，TiB 也有相同的效果。与钼或钴合金化的涂层经氮注入后，其润滑性能得到了提高。

被注入材料性能的改进程度与注入层厚度有关。特殊情况下，注入层厚度可达 1 μm，对钢铁来说，通常不超过 0.2～0.3 μm。如果不考虑初始厚度极薄的情况，磨损过程中，实际摩擦性能平均能够提高 1～2 个数量级。这是由于：

① 受激辐射扩散可在很大程度上（约几个数量级）提高注入离子在母材中的扩散系数，到后来，扩散系数主要受到缺陷的影响。而在离子能量为 200 keV、离子剂量为 $10^{18}/cm^2$ 的条件下，产生的辐射缺陷的程度是很大的。

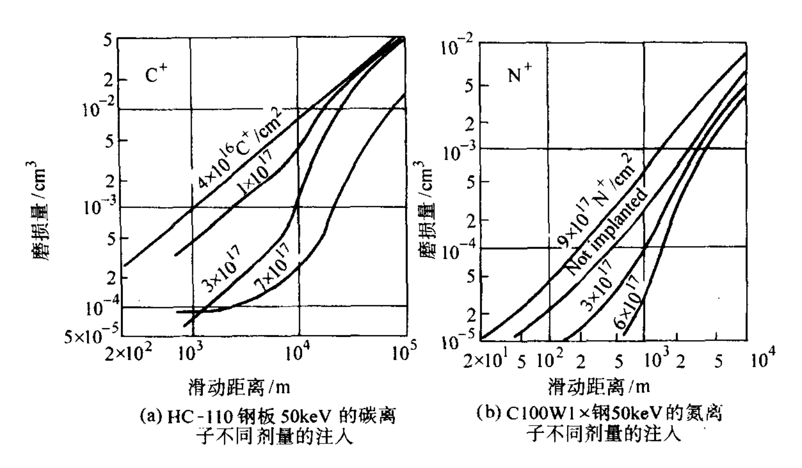


图 12.3-26 滑动距离对磨损程度的影响

a）HG-110 钢板 50 keV 的碳离子不同剂量的注入

b）C100W1 × 钢 50 keV 的氮离子不同剂量的注入

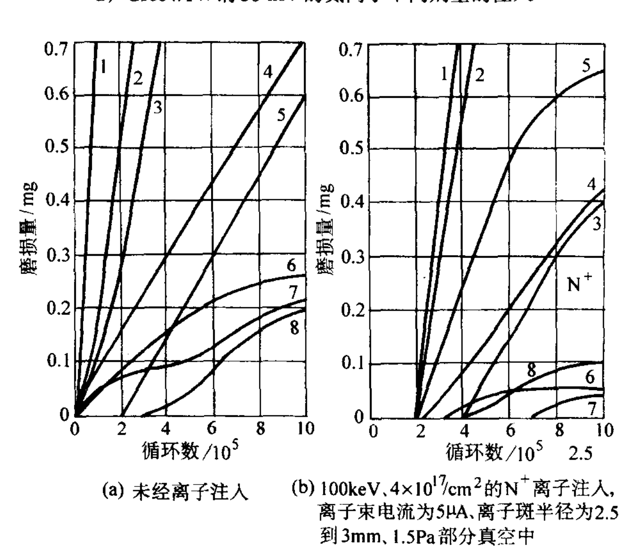


图 12.3-27 冲击力对不同金属和合金的冲击磨损的影响

1、2、3—软质材料：1—2024 铝合金 HRF29；2—7075 铝合金 HRF72；3—铜 HRF76；

4、5、6、7—中等硬度材料：4—90%Cu＋10%Sn 青铜 HRF80；5—70%Cu＋30%Zn 弹壳青铜 HRF98；

6—82%Cu＋18%Al 铜合金 HRF98；7—烧结铁＋5%Cu＋1%C HRF91；8—1018 钢 HRC28

表 12.3-7 离子注入对 PB102* 磷青铜的硬度和摩擦性能的影响

注入离子种类	离子能量 /keV	离子剂量 /cm²	显微硬度 HV	注入深度 /μm	摩擦因数	磨损量（载荷 10N）/10^{-4}·cm^3
无注入	—	—	178 ± 10	0.01	0.12	16.5
B^+	40	5×10^{17}	284 ± 10	0.012	0.35	11.0
C^+	20	1×10^{17}	183 ± 7		0.18	16.8
N^+	20	1×10^{17}	207 ± 4		0.15	15.5
	40	1×10^{17}	—		—	15.5
	40	5×10^{17}	218 ± 6	0.015	0.16	13.0
P^+	40	5×10^{17}	269 ± 10	0.9	0.30	11.6

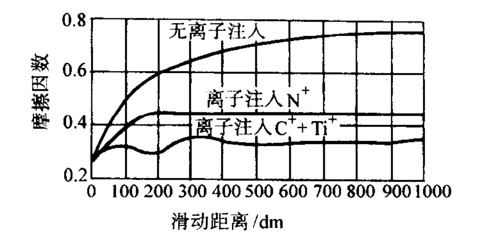


图 12.3-28 滑动距离对不锈钢摩擦因数的影响（针盘摩擦副）

表 12.3-8 离子注入改善摩擦性能

基　材	离　子
钛合金	Sn；Ag
高合金钢	Sn；Ag；Au；Mo + S
低合金钢	Sn
不锈钢	C + Ti

② 被注入材料与另一种材料相互摩擦，使其局部表面被加热，基材的化学成分及其化合物的迁移率得到了提高。

上述两种作用的结果，使得注入原子向材料内部发生了被动迁移（图 12.3-29），这是由于在离子注入过程中所注入的离子超出了表面强化所需离子的数量。例如，经氮注入后，钢表面含氮量达到 26%，这大大超过了氮在钢中的溶解度。与此同时，强化层于表面上再生。氮原子深入到材料，其所达到的深度是离子注入深度的 10 ~ 150 倍。只有在注入层厚度到到 12 ~ 30 μm 时，离子注入才会终止。

1978 年 G. Dearnaley 和 N. E. W. Hartley 首次观察到氮原子的迁移。他们得出结论，在比原始注入层厚约 100 倍的深度，经摩擦后，仍有约 40% 的注入离子存在。其他研究者进一步证实了这一结论，指出氮的被动迁移决定了铁素体钢的耐磨性。图 12.3-30 所示为氮向 440B 钢的迁移，图 12.3-31 所示为 WC-Co 及 Ti6Al4V 合金中，离子注入剖面分布的移动。

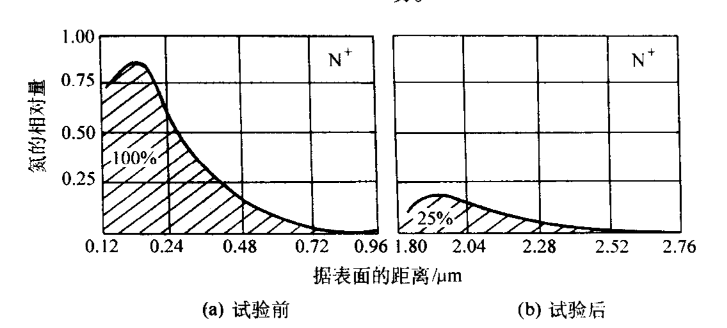


图 12.3-29 432 不锈钢磨损试验前、后氮离子剖面分布

经氮离子注入（离子剂量为 4×10^{17}/cm²，离子束电流为 0.5 μA；离子束截面积为：100 μm × 100 μm）

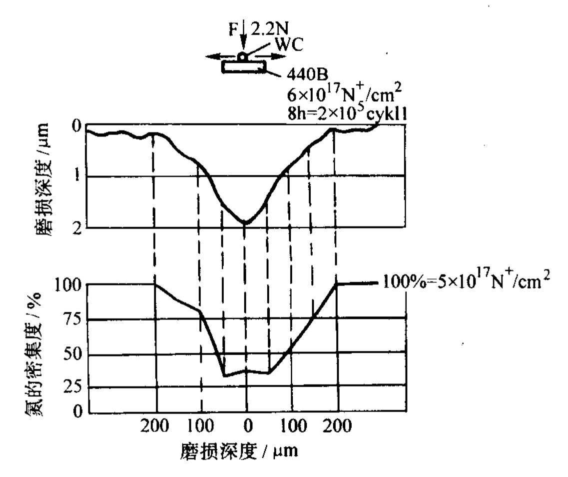


图 12.3-30 氮在摩擦试验过程中向 440B 钢中的迁移

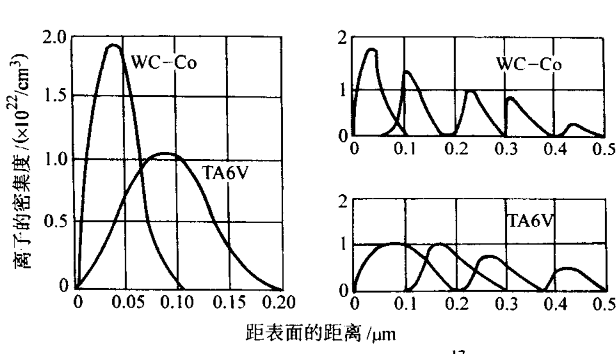


图 12.3-31 摩擦试验过程中 WC - 8% Co 合金及 Ti - 6Al - 4V 铝合金的原始离子注入剖面分布



5.2　被注入材料的强度

离子注入，尤其是氮离子注入，同时也包括 C、Ba、Mn、Ni、Ti、Ta、W、Re（见表 12.3-9）离子注入，可提高疲劳强度。这要归因于辐射损伤的出现及极强压应力的形成。而上述情况的出现，是由于硬质相沉淀的良好扩散、结构的强化、位错团的移动通常发生在离子注入以后，以及某些特定的"光滑"表面的产生。从宏观上看，离子注入可被看作是轻度的抛光处理。

表 12.3-9　离子注入改善疲劳性能

基　材	离　子
钛合金	N；C；Ba
高合金钢	N；Mn；C；B；Ni
低合金钢	N；Ti

注入对于低循环疲劳强度的改善主要与辐射损伤的形成、形成的新相结构减少了缺陷、增加了变形的均匀性（减少了滑移面）有关。

高循环疲劳强度更多地受到注入层残余应力的影响。压应力可以增加疲劳极限而拉应力使之减小。

离子注入可使疲劳强度提高几十个百分点（见图 12.3-32）。将钛合金与氮、碳及硼合金化，可使其疲劳强度提高 10%～20%。需要指出的是，氮和碳除了使固溶体饱和，又可使氮化物得到很好的扩散，这恰好强化了注入层的结构。钡则有效地阻碍了氧向表层的迁移。

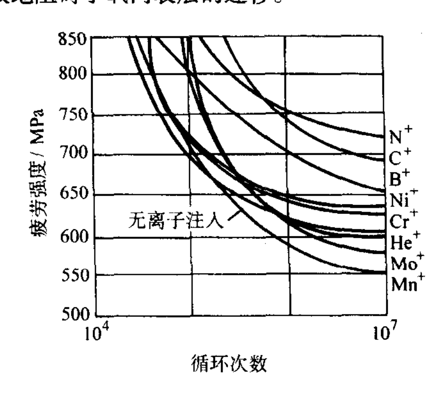


图 12.3-32　40 keV 不同元素离子注入与 30HGSNA 钢疲劳强度的提高

将注入与先期的热化学处理或细化处理结合，通常也会提高疲劳强度极限。举例来说，30HGSNA 钢的疲劳强度极限，未经离子注入时约为 500 MPa，而经细化处理后可达 760 MPa，再经随后的 100 keV 的氮离子注入后，可达到约 850 MPa。经热化学强化及随后的氮离子注入后，碳钢的疲劳极限也得到了提高。

由于疲劳载荷作用，以及温度的升高及应力集中的改变，使得离子从浓度最高的位置向别处迁移，其结果是离子注入的剖面分布趋于扁平（见图 12.3-33）。

离子注入也可提高静强度，例如，抵抗脆性断裂的能力（见图 12.3-34）。

在一些离子注入过程中，可以观察到离子注入后的时效现象，对不同的材料来说，它既可能提高也有可能降低疲劳强度性能。举例来说，用离子剂量为 $2\times10^{17}/cm^2$ 的氮离子注入 1018 钢，可使其疲劳强度极限有小幅的上升，而经自然或人工时效后，试样的疲劳极限可以成倍的增长。

陶瓷、烧结碳化物抵抗脆性断裂的能力可通过注入 Zr、Cr 及 Ti 来提升。

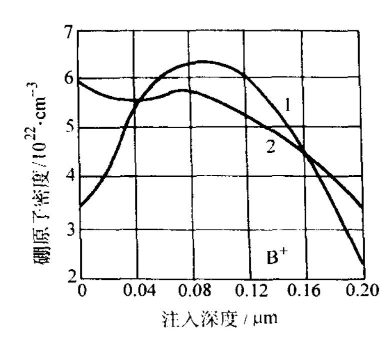


图 12.3-33　注入镍的硼离子（50 keV，$1\times10^{18}/cm^2$）疲劳实验前后的分布图

1—疲劳测试前；2—疲劳测试后（20 100 次循环）

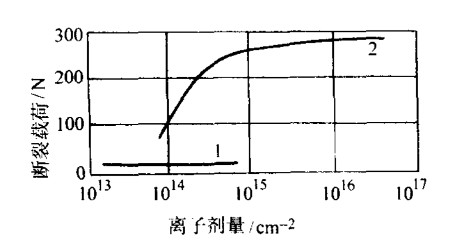


图 12.3-34　600 KeV 的氙离子的注入剂量对石墨脆性断裂的影响

1—未经离子注入的石墨；2—经离子注入的石墨

5.3　被注入材料的硬度及附着力

对大多数金属材料、陶瓷及人造材料注入 N、P、Co、Y、Cr、Ti、Mo、Zr、Nb 及 Ta 等离子，可使被注入材料表层及涂层的硬度提高（见表 12.3-10），其中涂层可以是预先或预注入过程中沉积于基材上的。

表 12.3-10　离子注入提高了硬度

基材	铝合金	铍合金	钛合金	锆合金	铜合金
离子	N	B	N;C;B	C;B	B;C;N;P
基材	高合金钢	低合金钢	高速钢	烧结陶瓷	
离子	Ti + C	N	N;B	Y;N;Zr;Cr	

离子注入使显微硬度提高，这是由于极强压应力的形成以及氮化物、碳化物、硼化物等硬质化合物的形成，其产生的方式依赖于离子种类、离子剂量（见图 12.3-35）以及被注入材料的温度（见图 12.3-36）。

对于 TiN 涂层，不论是通过不同的 PVD 方法还是电镀方法沉积于基体材料上的，离子注入都可使其附着力提高，提高的程度依赖于离子剂量（见图 12.3-37a）以及基体的温度（见图 12.3-37b）。离子注入也可改变 TiN 涂层的电性能（图 12.3-38）。

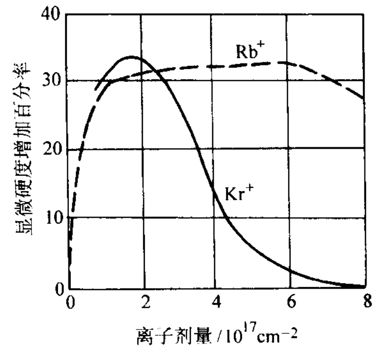
5.4　被注入材料的耐蚀性

金属材料的耐蚀性可通过离子注入来提高，主要是利用 N、Cr、Al、Ta、Y、Sn 元素（见表 12.3-11）的离子，但也可以使用 Ar、He、Xe、Cu、Ni、Mo 的离子。目前为止，主要是研究离子注入对于大气腐蚀的影响。也有一些是有关在酸、碱溶液（图 12.3-39）及水中耐蚀性的研究。

离子注入改善处于氧化环境中的金属材料的耐蚀性，其原因如下。

1）表层混合物产生了新的物理－化学性能，例如，经离子注入的钛的耐蚀性比未经注入的提高了 1 000 多倍。

(a) 不同能量级的氮离子注入的钢



(b) 不锈钢500keV离子注入TiN涂层

图 12.3-35　显微硬度与离子剂量的关系

1—E51100 钢 60 keV 的离子注入；2—100W1* 钢 50 keV 离子注入

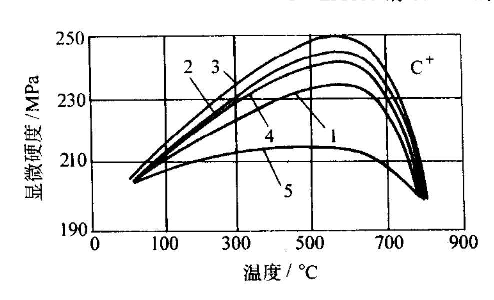


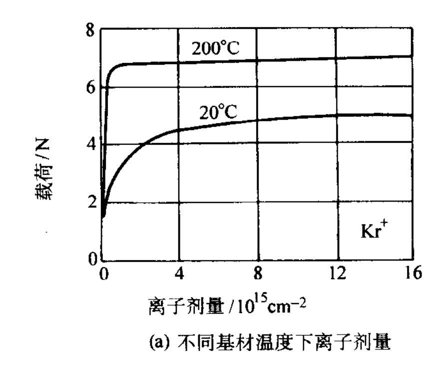
图 12.3-36　碳离子注入时温度对 C100W1* 钢的显微硬度的影响

1—1×10^{17}/cm^2；2—3×10^{17}/cm^2；3—6×10^{17}/cm^2；4—1×10^{17} N$^+$/cm^2；5—3×10^{17} N$^+$/cm^2

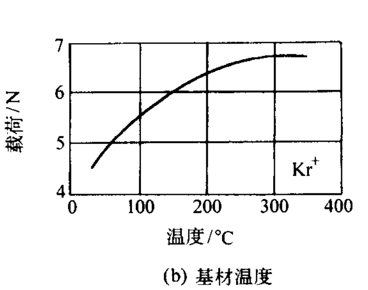
2）产生了非晶性能（通过选择正确的离子种类及剂量），该性能以提高耐蚀性为特点，其功能与通过急冷获得的非晶材料相同。非晶性能也可以通过注入纯金属来获得，例如，向铜注入钽或钨离子及向铁注入钛离子。通过注入形成的非晶结构以高稳定性为特点，例如，经钨注入的铜，其非晶性能于600℃下保持1.5 h不会丧失。

3）堵塞了有利于氧扩散的渠道（在注入原子大于被注入材料的晶格的情况下，例如，向钛注入钡、锶、钨、铷及铯）。

4）形成了致密的氧化膜，如 Al_2O_3（例如，向铜注入铝离子）或 Cr_2O_3、SnO_2、SiO_2 和 $YCrO_3$（例如，向铬轴承钢注入钇）还有 $CaTiO_2$，这些氧化膜阻碍了氧化过程。



(a) 不同基材温度下离子剂量



(b) 基材温度

图 12.3-37　TiN 涂层（沉积于玻璃经 500 keV 5×10^{15} Kr$^+$/cm^2 氪离子注入）附着力与离子剂量及基材温度关系

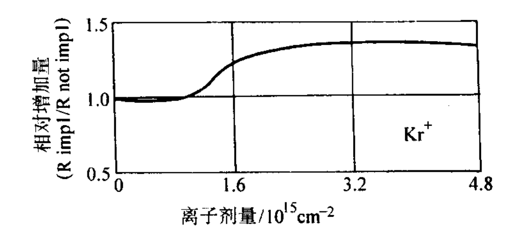


图 12.3-38　沉积于玻璃的 Ni 涂层电阻系数相对于 500 keV 不同剂量的氪离子注入的变化

表 12.3-11　离子注入改善了耐腐蚀性能

基材	铝合金	铜合金	锆合金	高合金钢
离子	Mo	Cr; Al	Cr; Sn	Cr; Ta; Y
基材	低合金钢	超合金	纯铜	医用合金
离子	Cr; Ta	N; C; Y; Ce	N	N

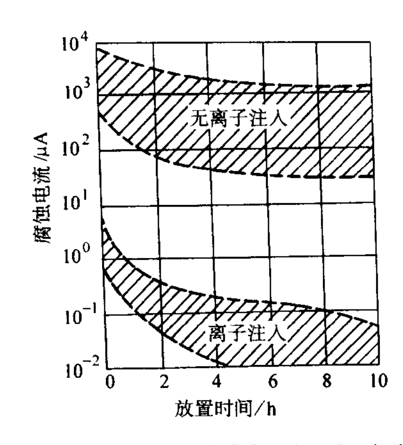


图 12.3-39　0.9%NaCl 液中未经离子注入与离子注入的 Ti6Al4V 合金腐蚀电流与放置时间的关系

（每 5 μA·h 材料损失 1 nm）



5）脆性氧化物层塑性的提高，它阻止了被注入材料表面微裂纹的产生，减少了氧化物造成的缺陷分布及传播。

6）注入有催化作用的离子，例如铂及其同一族的金属离子，它们可以减慢氧的迁移速度。

7）注入能减缓阴极过程的离子，如铅。

8）改变氧化物的导电性。

实际上，目前离子注入很少用来改善金属的耐蚀性。

5.5　被注入材料的其他性能

金属材料及陶瓷的催化性能可通过注入 Pt、Mo 和 Pd 等离子来改善。

通过注入 Pt 及 Pd 离子，可消除钢的氢脆。

通过注入 Ti 及 Mo 离子，铜及铅中更容易形成氮化物。

玻璃及人造材料的光学性能可通过注入 Nb、Ti、Mo、Zr 及 Y 离子来改变。

6　离子注入技术的应用

金属表面工程中，应用于工业范围的注入技术主要是简单离子束注入及其后续加工所采用的反冲注入。最近。应用于工业的离子束混合技术开始得到快速发展，同时，等离子注入应用的研究也有较快进展。

简单离子束注入技术中，氮离子注入在世界工业范围内占主要优势，主要应用于切削及成型工具中，较少应用在机械零件中。该技术可将工具的使用寿命提高 2～10 倍（见表 12.3-12 及表 12.3-13）。使用寿命的提高，不仅依赖于被注入材料以及注入离子的种类，在很大程度上，也依赖于与之有摩擦配合的对偶材料或被注入工具的加工对象的材料。在功效方面，氮离子注入与气体或等离子体渗氮有许多相似之处，两者都可显著增加机械部件和工具的使用寿命。

需要强调的是，在注入加工之前，待加工工件表面要经过彻底的清洗，因为油、灰尘或其他污染物会显著地破坏注入效果。作为一项技术，离子注入是非常敏感的，甚至从真空泵游离出的以及从保护罩喷出、掩盖在被注入材料之上的油蒸气或残余原子，都可以通过注入进入被加工工件，使其受到污染。离子注入加工后，被加工表面对水蒸气尤其敏感。

在工业范围内，较为成熟的技术是锌、硅、碳等注入金属。在不久的将来，可以应用于实际的将是硼、钛、锶、钇及其他金属元素的注入技术，以及不同元素的混合注入技术（如 Ti + C、N + O、Mo + S、Cr + C）。在实验室获得成功后，离子注入与用 PVD 和 CVD 方法获得的涂层相结合的技术将会得到更为广泛的应用。各种可行的离子混合技术列于表 12.3-14，动态混合见表 12.3-15。除去其他的应用，目前，离子混合仍是在固溶体合金内获取大范围单一相的惟一方法，这些固溶体合金以在固相、气相有限互溶为特点。

表 12.3-12　离子注入技术应用实例

基体类型及成分			离　子	寿命提高倍数
类　型		材　料		
1	2	3	4	5
成型工具	铜拉丝模	WC-CO	C^+	5
	刀具	工具钢	N^+	5
	刀具	WC-CO	N^+	2～4
	切割塑料的刀具	90%Mn 8%V；金刚石	N^+	5
	模具	钢、WC、WC-CO	N^+	2～4
	贵重金属铆接砧板	D3	N^+	2～5
	轧辊（用于铝、铜）	合金钢	N^+	3～6
	铝罐、管挤压工具	D3	N^+	3～5
	铸模工具	钢	N^+	3～5
切割工具	丝锥	工具钢	N^+	8～10
	细丝模	工具钢	N^+	3～4
	牙钻	WC－Co	N^+	2～3
	金属钻头	工具钢	N^+	0.2～6
	印刷电路钻头	高速钢	N^+	4
	石墨用钻	WC		6
	滚铣刀	高速钢	N^+	2～3
	丝状切割器	高速钢	N^+	5
	环状切换器	高速钢	N^+	11
成型工具	注入器嘴、模	工具钢	N^+	2～10
	燃料注入器	工具钢	N^+	100
	精密航空轴承	M50，440C	N^+	更好耐点蚀
	铍合金轴承	铍合金	B^+	3～5
	球轴承	4210 钢	Cr^+	海水中腐蚀降低 3 倍

续表 12.3-12

基体类型及成分			离　子	寿命提高倍数
类　型		材　料		
1	2	3	4	5
成型工具	球轴承	M50	Ti^+	降低磨损和腐蚀
	玻璃纤维挤压器	工具钢	Ti^+	显著降低磨损
	涡轮叶片	Ni 钢	Y^+	高抗氧化性
	蒸汽阀门	钢	Sn^+	摩擦降低 90%
	泵部件	17－4 PH	$Ti^+ + C$	降低磨损
其　他	人造髋关节	钛合金 Ti6Al4V	— N^+	100 400

表 12.3-13　离子注入技术的实际应用

应　用	基　材	离子类型及剂量	使用寿命提高倍数
纸　刀	1%C，1.6%Cr 钢	$8*10^{17}$ N^+/cm^2	2×
塑料孔钻	高速钢	$8*10^{17}$ N^+/cm^2	5×
乳液割刀	WC－6%Co	$8*10^{17}$ N^+/cm^2	12×
模具和冲头	2%C，12%Cr 钢	$4*10^{17}$ N^+/cm^2	显著降低粘结磨损
铜条模具	WC－6%Co	$5*10^{17}$ C^+/cm^2	5×
钢拉丝模	WC－6%Co	$5*10^{17}$ C^+/cm^2	3×
铜拉丝模	WC－6%Co	$5*10^{17}$ N^+/cm^2	5×
注入器嘴	D3	$5*10^{17}$ N^+/cm^2	5×
螺丝板牙	M2 高速钢	$8*10^{17}$ N^+/cm^2	5×
粉醛树脂用丝锥	M2 高速钢	$8*10^{17}$ N^+/cm^2	12×

表 12.3-14　离子混合的应用

应　用	基　材	混和元素、磁控溅射、离子镀	离子元素
耐磨性	Ti_6Al_4V	Sn	N^+
抗氧化性	超合金、钢	Y	Ar^+
表面催化	碳	Pt	Ar^+
耐腐蚀性	钢 钛 铁	CrPd PtAl Cr	Ar^+；Kr^+ Ar^+ Ar^+；Xe^+
抗表面失泽性	铜	Al；Cr	Ne^+
改善粘结性	Al_2O_3、石英、陶瓷、塑料	Al；Cu；Au	Ne^+；He^+

表 12.3-15　动态离子混合的应用

应　用	基　材	蒸气沉积元素	离子元素
获得超硬氮化硼	钢	B	N^+
强的粘结硬化层（TiN，HfN）	钢	Ti；Hf	N^+
小气孔率的强黏结金属层	任何材料	Al；Cu；Au	Ne^+
耐腐蚀涂层	钢	Cr；Ta	Ne^+；He^+
PVD 涂层的基材准备	任何材料	Ti	N^+

展望未来，可以想到，通过对工件进行额外的加热，可以将离子注入与扩散结合起来，取得更加广泛的应用。

编写：陈铠（北京工业大学）



第 4 章　激光表面处理技术

1　激光表面处理的分类

激光表面处理技术是通过激光与材料的相互作用使材料表面发生所希望的物理化学变化。当高功率密度聚焦激光束作用于金属表面时，金属表面吸收激光能量并以极高的加热速度（可以高达 10^{10} K/s）被加热、熔化乃至气化。由于热效应只是集中在材料表面很薄的局部区域内，因此在被加热的表层与金属基体之间将形成极高的温度梯度。当激光停止作用时，金属的良好导热性将导致表面以高达 10^4 ~ 10^8 K/s 的速度冷却。激光表面处理具有以下特点。

1）加热冷却速度快，处理效率高。

2）激光能量、光斑大小和形状以及激光作用时间可以精确控制，处理效果好。

3）只在需要的部位进行处理，热输入低，工件热变形小甚至基本无变形。

4）激光束易于传输和导向，因此可以对复杂零件表面进行处理，如深孔和沟槽表面。

5）易于实现自动化控制，劳动生产率高。

6）节省能源，不产生环境污染。

根据激光加热和处理工艺方法的特征，激光表面处理的种类很多，图 12.4-1 列出了几种典型工艺。表 12.4-1 为各种激光表面强化方法所采用的激光功率密度和作用时间。

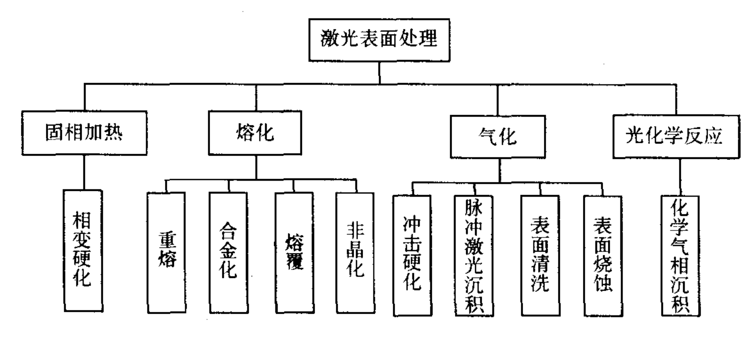


图 12.4-1　激光表面处理的分类

表 12.4-1　几种典型表面处理所需的激光功率密度和作用时间

工艺方法	功率密度/W·cm^{-2}	作用时间/s
相变硬化	10^3 ~ 10^4	0.01 ~ 1
重熔	10^4 ~ 10^6	0.01 ~ 1
合金化	10^4 ~ 10^6	0.01 ~ 1
熔覆	10^4 ~ 10^6	0.01 ~ 1
非晶化	10^6 ~ 10^8	10^{-7} ~ 10^{-6}
冲击硬化	10^8 ~ 10^{10}	10^{-7} ~ 10^{-6}

激光相变硬化仅适用于固态具有多形性转变的钢铁类材料，其原理是在激光作用下使材料表面快速加热至奥氏体化温度，随后通过热量往基体内部的传导，被加热表面以很快的速度冷却，从而获得细小的马氏体组织，以提高零件表面的耐磨性，它还可以通过在表面产生压应力来提高疲劳强度。

激光重熔是在激光作用下使材料表面局部区域快速加热至熔化，随后借助于冷态的金属基体的热传导作用，使熔化区域快速凝固，形成组织结构极其细小的非平衡铸态组织，其硬度高，耐磨抗蚀性好。当扫描速度很快或激光作用时间很短时，对于有些合金，熔化层快速凝固后将得到非晶表面，具有极好的耐磨损和抗腐蚀性能，这就是激光非晶化，有时也称为激光玻璃化。

激光合金化则是在激光重熔的基础上通过向熔化区内添加一些合金元素，熔化的基体材料和添加的合金元素由于激光熔池的运动而得到混合，凝固后形成以基体成分为基础而又不同于基体成分的新的合金层，以达到所要求的使用性能。在熔化区内不仅可以添加合金元素，而且还可以添加一些碳化物类等硬质粒子，这些硬质粒子将镶嵌在合金化的基体中，从而使表面的硬度和耐磨性获得提高。

激光合金化具有很高的冷却速度。这种快速冷却的非平衡过程可使合金元素在凝固后的组织达到极高的过饱和度，形成普通合金化方法很难获得的化合物、介稳相和新相，且晶粒极其细小。激光合金化既可以在合金元素用量很小的情况下获得高性能的合金化表层，也可以获得合金含量高、常规方法无法获得或不可能获得的具有特殊性能的合金层。激光合金化为创造新的合金表层提供了广泛的可能性。

激光熔覆是以激光束为热源在零件表面熔接一层成分和性能完全不同于基体而又与基体具有冶金结合的合金表层，以提高表面的耐磨抗蚀性能。与表面合金化不同，激光熔覆要求基体材料仅表面一极薄层熔化，以保证熔覆材料最大限度地不被熔化的基体材料所稀释。这样合金熔覆层基本保持其原有成分和性质不变。在这种情况下，稀释被认为是一种污染，将降低熔覆层的性能。比之合金化，激光熔覆能更好地控制表层的成分、厚度和性能。

激光冲击硬化是将极高功率密度的激光束作用于材料表面，使其在极短的时间内发生爆炸性气化。原子从表面逸出时形成巨大的冲击波，其产生的压力可以高达 10^4 MPa 以上，这一压力远远高于材料的动态屈服极限而使材料表面产生强烈的塑性变形，从而造成组织中位错密度增加形成亚结构。这种组织能大大提高材料的表面硬度、屈服强度和疲劳寿命，从而使材料性能大为改善。实践表明，用激光对 7075 铝合金进行冲击强化后疲劳强度可以提高 3 倍左右，抗裂纹扩张性能也大为提高。铝合金构件的焊缝强度采用激光冲击硬化处理后可恢复到接近母材数值。

脉冲激光沉积（PLD）是将高功率脉冲激光束聚焦在放置于真空室中的靶材表面，使靶材表面产生高温（$T \geqslant 10^4$ K），蒸发、电离、膨胀而形成羽辉，羽辉到达基片，在其上淀积成膜。目前所用脉冲激光器中以准分子激光器能量效果最好，已能够制备从高温超导薄膜到类金刚石薄膜的几乎所有薄膜。采用 PLD 成膜方法易于在较低温度

（如室温）下制备和靶材成分一致的多元化合物薄膜，尤其适于高熔点及含易挥发成分膜材的制备。该法具有易于引进新技术的特点，已在高质量纳米薄膜、外延单晶膜、多层膜及超晶格薄膜的生长方面具备了广阔的应用前景。

激光表面清洗是基于激光与物质相互作用效应的一项新技术。它采用高能激光束照射到待清洗的工件表面，使表面的污物、锈斑或涂层产生瞬态超热，发生气化挥发；或在基体表面瞬间产生热膨胀，该膨胀导致的平均加速度相当巨大，所引起的热应力使得吸附在工件表面的微粒或油脂克服吸附力的束缚而前向喷射，从而达到洁净目的。该过程大致包括激光气化分解、激光剥离、污物粒子热膨胀、基体表面振动和粒子振动等几个方面。以激光辐射清洗法和激光蒸发液膜法为实际常用方法。激光清洗技术去污范围广，运行成本低，易实现自动化操作，且不使用化学试剂，是一种高经济效益的“绿色清洗”技术。

激光烧蚀法（PLA）作为简单有效的气化样品手段，除了被扩展到脉冲激光沉积薄膜（PLD）技术上，也是当前激光制备金属、陶瓷、金属间化合物等纳米粉的主要工艺方法。当脉冲激光束作用到置于反应室中的靶材表面，靶材被瞬间（$<10^{-3}$ s）加热到气化温度以上，发生高温光热化学反应，瞬时完成粒子成核长大，快凝成为纳米粉体。这是一个从固态到气态的直接相变过程，有利于制备平衡态下得不到的新相。所制备纳米粉体粒径均匀，可小于 10 nm，纯度高，无烧结性团聚。该过程中，激光主要作用于固-气界面，随着对材料性能的新要求，采用激光烧蚀液-固界面的尝试也已开始。

激光化学气相沉积（LCVD）是在传统化学气相沉积（CVD）的基础上发展起来的、利用激光形成薄膜的一项新技术。CVD 是在高温下利用气态物质在固态工件表面上进行化学反应生成固态沉积薄膜的过程。LCVD 是指利用激光诱导的化学反应产生游离原子或分子沉积在基材表面形成薄膜的技术，其产生的化学反应包括反应气体相、基片表面吸附相和基片表面的热化学反应、光化学反应和等离子体反应等。

2　激光与材料相互作用

激光表面处理的物理基础是激光与物质的相互作用。激光与材料相互作用系指激光束辐射到各种物质所发生的物理、化学等现象，包括物质对激光的反射、吸收和能量转化，激光对物质的加热、熔化、气化和相关的力学效应及等离子体现象。

2.1　材料对激光的反射与吸收

当激光从一种介质传播到折射率不同的另一种介质时，在介质之间的界面将出现反射和折射。从光学薄材料，如空气或材料加工时的保护气氛（其折射率接近于 1）到具有折射率为 $n_c = n + ik$ 的材料的垂直入射光，在界面处的反射率 R 为：

$$R = \frac{(n-\mu)^2 + k^2}{(n+\mu)^2 + k^2} \qquad (12.4\text{-}1)$$

式中，μ 为材料的磁导率，对于大多数材料，通常 $\mu \approx 1$。反射率描述了入射激光功率或能量被反射的部分。进入材料内部的激光，按朗伯定律，随穿透距离的增加，光强按指数规律衰减，深入表层以下 z 处的光强为：

$$I(z) = (1-R) I_0 \mathrm{e}^{-\alpha z} \qquad (12.4\text{-}2)$$

式中，R 为材料表面对激光的反射率；I_0 为入射激光束的强度；$(1-R)\ I_0$ 为表面（$z=0$）处的透穿光强；α 为材料的吸收系数，α 常用单位是 cm^{-1}。

吸收系数 α 对应的材料特征值是吸收指数 k，两者之间的关系为：

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \qquad (12.4\text{-}3)$$

式中，λ 为辐射激光的波长。吸收指数 k 是材料的复折射率 n_c 的虚部。材料对激光的吸收系数 α 除与材料的种类有关外，同时还与激光的波长有关。例如，GaAs 对可见光是不透明的，但对 CO_2 激光器和 Nd:YAG 激光器输出的红外光则是透明的；又如，石英玻璃对 YAG 激光是透明的，而对 CO_2 激光基本上是不透明的。将吸收系数 α 与波长有关的这种吸收称为选择吸收。

如果把光强降至 I_0/e 时激光所穿过的距离定义为穿透深度或趋肤深度，用 l_a 表示，有

$$l_a = \frac{1}{\alpha} = \frac{\lambda}{4\pi k} \qquad (12.4\text{-}4)$$

在弱吸收材料中，如透明光学材料或气体，激光束穿过材料的厚度通常小于穿透深度 l_a，材料中能量的吸收将取决于材料的厚度；在强吸收材料中（对激光为不透明的材料），如金属，吸收指数 k 大于 1，穿透深度小于激光波长，除了极薄的箔之外，穿透深度远远地小于材料的厚度，穿透到材料中的激光能量完全被吸收，吸收与材料的厚度无关。对于非透明的材料，吸收的激光功率部分可以通过 R 求得，即

$$A = 1 - R = \frac{4n}{(n+1)^2 + k^2} \qquad (12.4\text{-}5)$$

光在材料表面的反射、透射和吸收本质上是光波的电磁场与材料中自由电子或束缚电子相互作用的结果。金属中存在大量的自由电子，这些自由电子在激光电磁波的作用下强迫振动而产生次波。这些次波形成强烈的反射波和较弱的透射波。由于金属中的自由电子数密度大，因而透射光波在金属表面很薄的表层内被吸收。对于波长为 0.25 μm 的紫外光到波长 10.6 μm 的红外光的测量结果表明：光波在各种金属中的穿透深度为 10 nm 左右，吸收系数约为 $10^5 \sim 10^6\ \mathrm{cm}^{-1}$。

CO_2 和 YAG 等红外激光照射到金属材料表面时，由于光子能量小，通常只对金属中的自由电子发生作用，也就是说能量的吸收是通过金属中的自由电子这个中间体，然后电子通过碰撞将能量传递给晶格。当激光的波长较短（<0.5 μm）时，由于激光光子的能量较大，激光除与自由电子发生相互作用之外，还可对金属中的束缚电子发生作用，引起价带电子向导带电子的跃迁，从而使金属的反射能量降低，透射能量增强，金属对激光的吸收率增大。图 12.4-2 所示为室温下几种金属对不同波长激光的吸收率。一般而言，随着波长的缩短，金属对激光的吸收率通常将增加。多数金属对 10.6 μm 波长的 CO_2 激光的吸收率不足 10%，而对1.06 μm波长的 YAG 激光的吸收率约为 CO_2 激光的 3~4 倍。

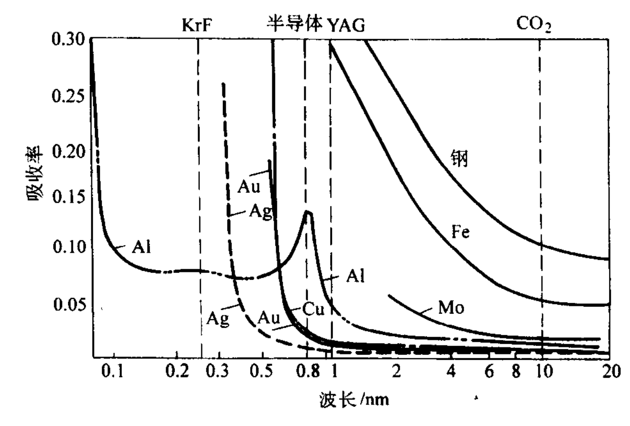


图 12.4-2　室温下垂直入射时金属的吸收率与激光波长的关系

激光与电介质的相互作用涉及束缚电子的极化，单光子或多光子吸收引起的电子从价带电子到导带电子的跃迁，以及多种机制的非线性光学效应。

激光束垂直入射时，吸收与激光束的偏振无关，但是当激光束倾斜入射时，偏振对吸收的影响变得非常重要。

光波为横向电磁波，它是由相互垂直并与传播方向垂直的电振动和磁振动组成。电磁场电场矢量 $\boldsymbol{E}$ 的取向决定激光光束的偏振方向。在激光传播过程中，如果电矢量在同一平面内振动，称为平面偏振光（或线偏振光）。两束偏振面垂直的线偏振光叠加，当相位固定时，获得椭圆偏振光；上述两束光若强度相等且相位为 $\pi/2$ 或 $3\pi/2$ 时，得到圆偏振光。在任意固定点上，瞬时电场矢量的取向作无规则的随机变化时，光束为非偏振光。

按平面的法线测量，在某一入射角 θ 时，假设 $\theta \leqslant 90°$，且

$$n^2 + k^2 \gg 1 \tag{12.4-6}$$

则偏振方向平行于入射面的线偏振光和垂直于入射面的线偏振光在材料表面的反射率分别为：

$$R_p(\theta) = \frac{(n^2+k^2)\cos^2\theta - 2n\cos\theta + 1}{(n^2+k^2)\cos^2\theta + 2n\cos\theta + 1} \tag{12.4-7}$$

$$R_v(\theta) = \frac{(n^2+k^2) - 2n\cos\theta + \cos^2\theta}{(n^2+k^2) + 2n\cos\theta + \cos^2\theta} \tag{12.4-8}$$

对激光为非透明的材料，吸收率与偏振和角度依赖关系为：

$$A_p(\theta) = 1 - R_p(\theta) = \frac{4n\cos\theta}{(n^2+k^2)\cos^2\theta + 2n\cos\theta + 1} \tag{12.4-9}$$

$$A_v(\theta) = 1 - A_v(\theta) = \frac{4n\cos\theta}{(n^2+k^2) + 2n\cos\theta + \cos^2\theta} \tag{12.4-10}$$

图 12.4-3 为非透明材料铁的吸收率与偏振和入射角度的依赖关系，即式（12.4-9）和式（12.4-10）的图解表示。对于平行偏振光，吸收率与入射角的依赖关系表现为在布儒斯特角时吸收率具有最大值，而在 0°和 90°时有最小值。垂直偏振光则相反，随着入射角的增大，吸收率持续下降。

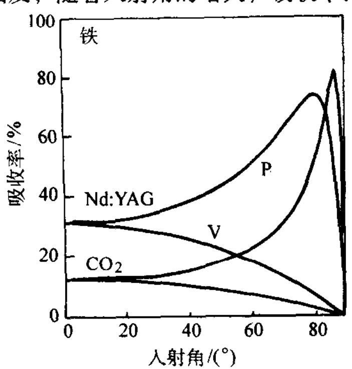


图 12.4-3 吸收率与偏振及入射角的依赖关系

2.2 表面状态对金属光学特性的影响

即使是针对同一种金属，有关金属吸收率的实验数据表现出很大的离散性，而且实验数据和理论计算值之间也存在很大的差异。这种差异主要来自这样一个事实，即许多不同的实验，实际金属试样的表面状态与理想表面不同，实验测得的吸收率不仅仅是由金属的固有性质决定，而且在很大程度上是由试样表面的光学性质决定的。因此，实际金属表面的吸收率由两部分组成——金属的光学性质所决定的固有吸收率 A_i 和表面光学性质所决定的附加吸收率 A_{ext}，即

$$A = A_i + A_{ext} \tag{12.4-11}$$

A_{ext} 也称为试样的外部吸收率。

A_{ext} 由表面粗糙度（A_r）、各种缺陷和杂质（A_{id}）以及氧化层和其他吸收物质层决定（A_{ox}）：

$$A_{ext} = A_r + A_{id} + A_{ox} \tag{12.4-12}$$

（1）表面粗糙度

表面粗糙度对吸收率的影响表现在两个不同的方面。首先，在那些入射角 $\theta \neq 0$ 的表面区域以及沟槽和裂纹内存在吸收增大，沟槽和裂纹有利于辐射的波导传输。其次是粗糙表面的聚合效应，聚合效应与周期性的表面微起伏所产生的表面电磁波有关。

有关粗糙度对吸收率影响的理论研究通常是针对具有精加工表面的金属样品，如各种金属反射镜，其粗糙度 δ_σ 比入射激光的波长小得多，即 $\delta_\sigma/\lambda \ll 1$。

如果假设样品表面粗糙度的高度按高斯分布，粗糙表面的反射率 R_r 可由下式简单估算

$$R_r = R_i \exp[-(4\pi\delta_\sigma/\lambda)^2] \tag{12.4-13}$$

R_i 为金属的固有反射率，即理想的光洁表面的反射率。

但是，当这一条件不能满足时，在许多情况下往往会出现错误的计算结果。研究表明，对于高质量的铜反射镜，表面粗糙度引起的附加吸收率不超过金属固有吸收率的 1%～2%。但是，随着表面粗糙度的增加，金属表面的吸收率将快速增大。因此，对于高质量的金属反射镜，计算时可以忽略粗糙度的影响，而对于普通的金属试样，粗糙度引起的附加吸收变得非常明显，与镜面相比，吸收率可以提高一倍。表 12.4-2 为室温下 35NCD16 钢不同表面状态时对不同波长激光的吸收率，随着粗糙度的提高，吸收率增大。同时，我们注意到经砂纸打磨过的试件，虽然表面粗糙度较磨削时有所降低，但吸收率反而增大，这主要是残留在试样表面的砂粒对激光有较高的吸收率造成的。

表 12.4-2 室温下 35NCD16 钢不同表面状态时对不同波长激光的吸收率

表面状态	$R_a/\mu m$ 平均粗糙度	对 CO_2 激光的吸收率（λ = 10.6 μm）/%	对 CO 激光的吸收率（λ = 5.3～5.5 μm）/%	对 YAG 激光的吸收率（λ = 1.06 μm）/%
抛光	0.02	5.15～5.25	8.55～8.70	29.75～30.00
碾磨	0.21	7.45～7.55	12.85～12.95	38.90～40.10
碾磨	0.28	7.70～7.80	13.10～13.20	40.20～41.40
磨削	0.87	5.95～6.05	10.15～10.35	33.80～34.20
磨削	1.10	6.35～6.45	10.85～11.00	34.10～34.40
磨削	2.05	8.10～8.25	13.50～13.70	41.80～42.50
磨削	2.93	11.60～12.10	19.85～20.60	52.80～53.20
磨削	3.35	12.55～12.65	21.35～21.50	51.40～51.70
砂纸打磨	1.65	33.85～34.30	42.40～42.80	68.20～68.40

（2）缺陷和杂质

在实际金属样品的表面存在一系列杂质和显微杂质，每种杂质都能对辐射的附加吸收做出一份贡献。

最常见的表面微观杂质是各种形状和大小不同的尘埃颗粒，金属表面的这类颗粒显著增加局部吸收率。

另一类常见杂质是金属表面抛光时留下的磨料颗粒，这些颗粒或者在金属表面，或者镶入金属基体内部，这些非金属磨粒往往对激光有较高的吸收率。

增加金属试件吸收率的一个重要的因素是金属自身的缺陷，这些缺陷包括气孔、裂纹和沟槽（或空穴）。这些缺陷暴露于金属试件表面时将成为吸收激光的“陷阱”。这些缺陷处于表面之下时将使表面金属层和基体材料绝热，这种情况强化吸收的原因在于表层金属吸收激光后易于加热和金属吸收率的温度依赖性的联合效应。

(3) 氧化物

当暴露于空气中时，常规金属表面多数情况下覆盖着一层氧化物。氧化层的厚度 X 和结构取决于金属试件的准备和经历的时间，相当厚的氧化层可以使试件的吸收率增加一个数量级甚至更高。氧化层对吸收的影响还取决于激光波长。例如，通常情况下，铝表面的自然氧化铝层是很薄的 ($X<10$ nm)。在准分子激光产生的紫外区 $\lambda \leqslant 220$ nm，薄的氧化膜层的附加吸收超过金属的固有吸收，即 $A_{ox} \geqslant A_i$；但是，同样的氧化铝膜对 CO_2 激光却是完全透明的。铝表面 4 nm (40 Å) 厚的自然氧化铝膜层对 CO_2 激光的附加吸收不足铝的固有吸收的 1.6%，即 $A_{ox} \leqslant 0.016A_i$，然而采用阳极氧化处理铝表面所得到的氧化铝厚膜对 CO_2 激光的吸收率接近 100%。

2.3 金属吸收率随温度的变化

当温度升高时，金属中电子的热运动加剧，直流电阻率增大，因此随着温度升高，如果不存在带间吸收，也就是说针对红外激光，金属的固有吸收率增大。理论和实验研究均表明，针对红外激光，金属吸收率与温度依赖关系可以用下面简单的表示式来描述

$$A(T) = A_0 + r(T - T_0) \tag{12.4-14}$$

式中，A_0 为温度 T_0 下金属的吸收率；r 为吸收率的温度系数；T 为温度。

当金属从固相转变成液相时，每个金属原子的导电电子数、金属密度以及金属的直流电阻率同时改变，因此，我们可以预期在金属的熔点处从固态转变成液态时金属的吸收率有一个台阶增长。

图 12.4-4 所示为计算得到的几种纯金属对 CO_2 激光的吸收率与温度的关系，图 12.4-5 所示为单晶铝未抛光试样对 10.6 μm 波长光波的吸收率的温度依赖关系的实验结果，在熔点处吸收率突然增加。

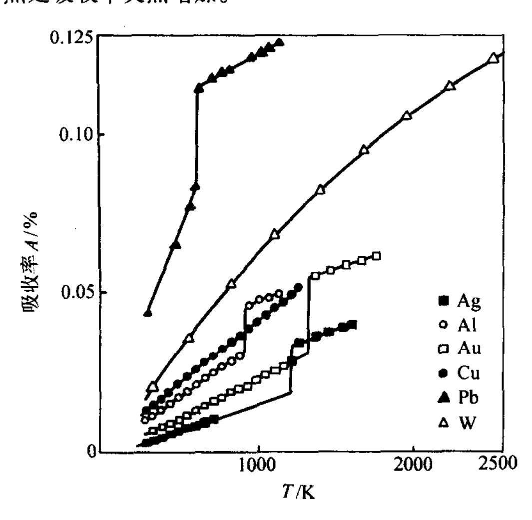


图 12.4-4 几种纯金属对 CO_2 激光的吸收率与温度的关系的理论计算结果

上述结果是针对理想的纯金属而言。实际材料加工时，金属试样表面氧化物、污染物、表面粗糙度以杂质和缺陷等的影响，当金属表面与理想情况相差很大时，大多数情况下金属的光学性质的温度变化表现出特殊性，金属的吸收率与温度的关系在高温时可能会呈现相反的现象。图 12.4-6 所示为未经抛光的机械加工铝试样对 10.6 μm 波长光波的吸收率的温度依赖关系的实验曲线，曲线 1 对应于基体材料的激光加热，曲线 2 和 3 对应于同一试样的重复加热。首先，我们注意到金属表面的初始的吸收率 $A(T_0) \approx 4\%$，远远大于纯金属的固有吸收率 ($\approx 1\%$)；其次，每次后续加热，初始的吸收率 $A(T_0)$ 减小；第三，在熔点附近吸收率有下降的趋势。

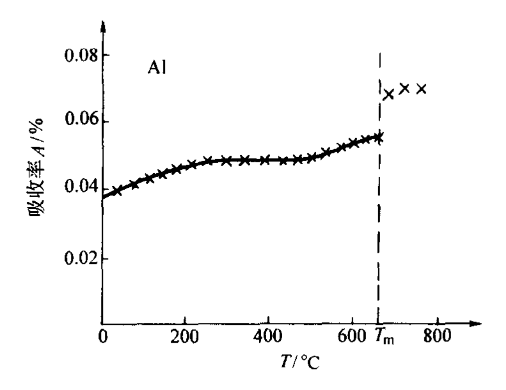


图 12.4-5 未抛光单晶铝对 CO_2 激光的吸收率的温度依赖关系的实验结果

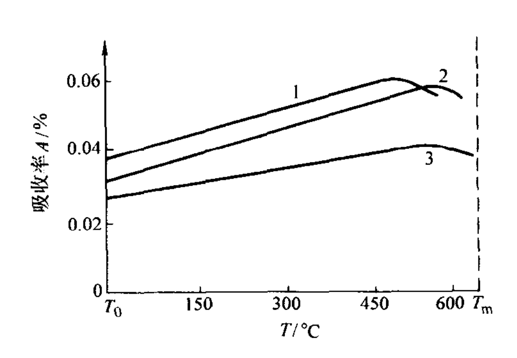


图 12.4-6 铝试样对 CO_2 激光的吸收率的温度依赖关系的实验曲线

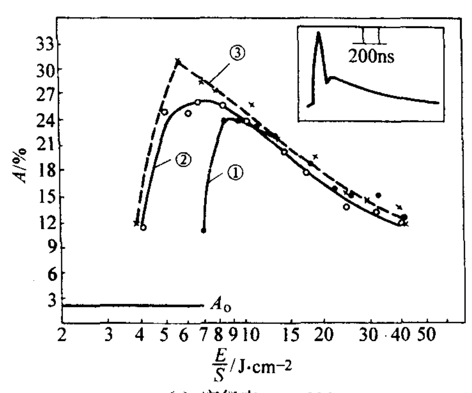
2.4 反常吸收效应

强激光作用下，金属对激光的吸收出现突然增大的现象，其数值远远超过金属吸收率的温度依赖关系所决定的数值，这一现象称为金属的反常吸收，它与材料的蒸发和光致等离子体的形成有关。

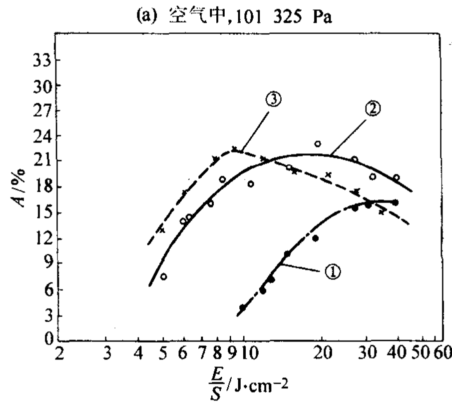
图 12.4-7 所示，在纯铜靶表面覆盖一薄层 NaCl 或 NaF，当采用低功率连续 CO_2 激光照射时，纯铜靶和有涂层靶的能量耦合系数是一致的 [$(2.3 \pm 0.2)\%$]；采用高能脉冲 TEA CO_2 激光照射产生等离子体时，靶对激光能量的耦合系数增加，而且有涂层靶的耦合系数高于纯铜靶，NaCl 涂层的铜靶的耦合系数高于 NaF 涂层，达到峰值耦合系数的能量密度也相应降低。原因认为是 NaCl 和 NaF 的熔点和沸点（分别为 801℃和 1 413℃，993℃和 1 659℃，而铜的熔点和沸点为 1 083.4℃和 2 567℃）以及 Na 的电离电位较低，容易蒸发和电离，因此产生等离子体的阈值能量密度相应降低。等离子增强吸收的现象在阈值强度附近表现最强，当激光辐射强度提高时，等离子体强化吸收的效应将减弱。

等离子体强化吸收的机制常被解释为高温等离子体的短波长热辐射，即等离子体吸收激光能量之后再辐射出易于被金属吸收的短波光子以及等离子体的热传导和受等离子体压力作用而被迫返回表面的蒸气的凝结。由于等离子体的强化吸收效应，材料对 CO_2 激光的吸收率可以达到入射激光功率的 30%～50%。





(a) 空气中, 101 325 Pa



(b) 真空, 残余压力: 0.5×133.322 4 Pa

图 12.4-7 金属对激光能量的反常吸收

A_0：低功率 CO_2 激光辐射时，铜的吸收率；曲线 1，2，3：高能脉冲 TEA CO_2 激光辐射形成等离子体后，铜（曲线 1）、表面有 NaF（曲线 2）和 NaCl（曲线 3）薄涂层的铜的吸收率

2.5 金属的激光加热

如前所述，金属吸收激光是通过自由电子这一中间体，然后通过电子与晶体点阵的碰撞将多余能量转变为晶体点阵的振动。电子和晶体点阵碰撞总的能量的弛豫时间的典型值为 10^{-13} s，因此可以认为材料吸收的光能向热能的转变是在一瞬间发现的。由于金属中的自由电子数密度很高，金属对光的吸收系数很大，约为 $10^5 \sim 10^6$ cm^{-1}。对于从波长 0.25 μm的紫外光到波长为 10.6 μm 的红外光这个波段内的测量结果表明，光在各类金属中的穿透深度仅为 10 nm 数量级，也就是说，透射光波在金属表面一个很薄的表层内被吸收。因此金属吸收的激光能量使表面金属加热，然后通过热传导，热量由高温区向低温区传递。

激光束横截面的能量或者强度分布在不同情况下是不同的，在实际应用中通常取以下近似。

首先，对多模激光束，可以假设在半径为 R_s 的圆形光斑内能量分布是均匀的，即

$$I(r)=\begin{cases}I_0, & r\leqslant R_s\\ 0, & r>R_s\end{cases} \tag{12.4-15}$$

其次为高斯分布。当光斑特征尺寸 $R_s=R_s^e$ 是由光强为中心光强的 $1/e$ 时的半径决定时

$$I(r)=I_0\exp[-r^2/(R_s^e)^2] \tag{12.4-16}$$

对于各向同性的均质材料，热传导偏微分方程的一般形式为

$$\rho(T)C(T)\frac{\partial T}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial x}\left[K(T)\frac{\partial T}{\partial x}\right]+\frac{\partial}{\partial y}\left[K(T)\frac{\partial T}{\partial y}\right]+\frac{\partial}{\partial z}\left[K(T)\frac{\partial T}{\partial z}\right]+Q(x,y,z,t) \tag{12.4-17}$$

式中，ρ 为材料密度；C 为（定压）比热容；T 为温度；t 为时间；K 为材料导热系数；Q 为单位时间单位体积内的发热量。

激光加热金属时，光能在材料表面被吸收，不存在体积热源，$Q=0$，激光的作用按边界条件处理

$$K(T)\frac{\partial T}{\partial z}\bigg|_{z=0}=-A(T)I(r,t) \tag{12.4-18}$$

配合其他的边界条件，如表面的对流和辐射散热，我们就可以通过求解方程（12.4-17），得到不同时刻、不同位置的温度。当试件足够厚时，如果忽略表面的对流和辐射散热，其边界条件为

$$T(\pm\infty,y,z,t)=T(x,\pm\infty,z,t)=T(x,y,\pm\infty,t)=T(x,y,z,0)=T_0 \tag{12.4-19}$$

由于材料的热物理参数以及对激光的吸收率是随着温度的变化而变化，热传导方程为非线性，用解析法求解非常困难，因此常常借助计算机用有限元法进行数值计算。

为了读者能快速估算不同材料的激光加工所需的最低激光功率，我们假定材料的热物理参数和吸收率不随温度而变化，给出激光静止辐射半无限体时温度的解析式。

对于功率密度分布均匀且不随时间而变化的情况，在激光作用时试样表面光斑中心温度随时间的变化由下式给出

$$T(0,0,0,t)=\frac{2AI_0(at)^{1/2}r_F}{K}\left[\frac{1}{\sqrt{\pi}}-ierfc\left(\frac{r_F}{2(at)^{1/2}}\right)\right] \tag{12.4-20}$$

式中，a 为材料的热扩散率；$ierfc$ 是误差函数 $erfc$ 的积分，有

$$ierfc(x)=\int_x^\infty erfc(\xi)\mathrm{d}\xi \tag{12.4-21}$$

$$erfc(x)=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_x^\infty e^{-\xi^2}\mathrm{d}\xi \tag{12.4-22}$$

当激光作用时间足够长时（$t\to\infty$），试样表面光斑中心所能达到的最高温度为

$$T(0,0,0,\infty)=\frac{AI_0r_F}{K}=\frac{AP}{\pi r_F K} \tag{12.4-23}$$

式中，P 为激光功率。

对于高斯光束，试样表面光斑中心温度随时间的变化为

$$T_G(0,0,0,t)=\left(\frac{AI_0r_F}{K\sqrt{2\pi}}\right)\arctan\left[\left(\frac{8at}{r_F^2}\right)^{1/2}\right] \tag{12.4-24}$$

当激光作用时间足够长时（$t\to\infty$），试样表面光斑中心所能达到的最高温度为

$$T_G(0,0,0,\infty)=\sqrt{\frac{\pi}{8}}\frac{AI_0r_F}{K}=\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\frac{AP}{r_FK} \tag{12.4-25}$$

由于材料的热物理参数和吸收率实际上是随温度而变化的，因此在应用上述公式进行计算时，我们可以取一定温度范围内的平均值。对于光束相对于工件运动的情况，上述公式仍然适用，此时激光的作用时间可以近似取为 $t=2r_F/V$，V 为光斑扫描速度。另外，只要激光的作用时间 $t\gg r_F^2/a$，式（12.4-23）和式（12.4-25）仍然成立。计算表明，对于聚焦光斑，当激光的作用时间 $t>0.01$ s，光斑中心温度基本上达到稳定状态。

比较式（12.5-23）和式（12.4-25），我们可以发现，对于具有相同功率和光斑大小的高斯光束和匀强光束，高斯光斑中心处所能达到的最高温度高于匀强光斑，其比值为

$$T_G(0,0,0,\infty)/T(0,0,0,\infty)=\sqrt{\pi/2}\approx1.25 \tag{12.4-26}$$

2.6 激光诱导等离子体

CO_2 和 YAG 激光均是可以在大气中传输的，但是将激

光聚焦到极小的光斑可以引起气体击穿，其现象类似于两个电极之间的放电。强激光束辐照下气体击穿的机理有三种，即多光子电离、级联电离和热驱动电离。

（1）多光子电离（MPI—Multiphoton Ionization）

击穿气体使其电离需要有足够的能量，对大多数元素来说，其电离能为几至几十电子伏特，直接的单光子电离需要处于紫外光谱区的激光光子，因此可见光和红外光谱区的单光子是不足以使气体电离的。

但是，如果受激光辐射的气体原子或分子同时吸收多个光子，这些光子合起来的能量达到原子或分子的电离能，则可以引起气体击穿，这一过程就称为多光子吸收电离。多光子电离可用下式描述：

$$M + mh\nu \rightarrow M^{+} + e \qquad (12.4\text{-}27)$$

式中，M 为中性气体粒子；m 为同时吸收的光子数；h 为普朗克常数；ν 为光子的频率；e^{-} 为电子；M^{+} 为正离子。如果 ε_1 为气体的电离能，则光子数 m 必须越过（$\varepsilon_1/h\nu + 1$）的整数部分。

可见，激光波长越长，原子电离能越大，多光子电离必须同时吸收的光子数目越多。因此，多光子电离只有对短波长激光（$\lambda < 1\ \mu m$）是重要的。由于大多数气体的电离能超过 10 eV，CO_2激光（$h\nu = 0.12$ eV）诱发多光子电离必须同时吸收 100 个以上的激光光子，这几乎是不可能的。

在强度为 I 的激光束辐射下，元素的多光子电离概率正比于 I^{m}，对于恒定的激光强度 I，多光子电离产生的电子数随时间线性增长。理论计算表明，红宝石激光（$\lambda = 694$ nm，光子能量 $h\nu = 1.8$ eV）若引起氩气击穿时必须同时吸收 9 个光子，产生 1 个电子的理论强度为 2.4×10^{10} W/cm²，而使气体完全电离所需的激光强度则高达 19.8×10^{12} W/cm²。

（2）级联电离（Cascade Breakdown）

所谓级联电离即是自由电子通过逆韧致辐射吸收激光能量而被加速，获取了足够能量的自由电子与气体原子或分子发生非弹性碰撞而使原子或分子电离。级联电离过程可用下式来描述：

$$e + M \rightarrow 2e + M^{+} \qquad (12.4\text{-}28)$$

这一反应将导致雪崩击穿，即电子密度将随时间呈指数关系增长。为了引发级联击穿，必须满足两个条件：①在激光辐射的焦斑体积中必须至少有一个电子（即初始电子）来引发该过程；②激光强度足够高，电子在激光场中获取的能量必须大于气体的电离能。

初始电子可以有多种来源：①由于宇宙射线的作用而自然存在的电子；②来自气溶胶粒子的热发射产生的电子；③电离电位较低的杂质原子的光电离；④短波长时气体自身的多光子电离，等等。

理论和实验研究均表明，级联击穿阈值强度与气体的电离能、激光频率的平方成正比，与气体压力成反比。气体的电离能越高、激光波长越短、气体压力越低，击穿阈值强度越高。同时，在相同条件下，光斑直径增大，击穿阈值将减小。增加初始电子数密度也可以降低击穿阈值。CO_2 激光直接引起大气击穿的阈值一般超过 10^8 W/cm²。

（3）热驱动电离（thermal runaway）

级联电离和多光子电离使气体击穿形成等离子体需要的激光功率密度一般超过 10^8 W/cm²，这取决于激光的波长和光斑大小。然而，有金属靶或激光材料加工时，等离子体的形成阈值可以降低到 $10^5 \sim 10^6$ W/cm²左右。光谱分析表明，在正常激光加工时，等离子体的发射光谱为基体材料蒸气的受激原子和离子谱线，只有在激光能量密度较高或周围气体流动不畅时才可以发现环境气体的激励原子和离子谱线，也就是说激光材料加工时等离子体的产生与材料的蒸发和蒸发原子的电离密切相关。结合脉冲激光与固体靶相互作用引起气体击穿的研究结果，激光材料加工时等离子体的产生机理和过程可以如下描述：

当激光作用于金属材料表面时，如果激光功率密度足够高，材料局部迅速熔化并产生强烈蒸发。材料的蒸发给激光作用空间提供了高温、高密度、低电离能的蒸发原子，这种高温金属蒸气因为热电离产生大量的自由电子，另一方面，材料表面的热发射也将提供大量电子，这两机制在材料表面上方产生的电子数密度可高达 $10^{13} \sim 10^{15}$ cm^{-3}。如此高密度的自由电子将通过电子-中性粒子的逆韧致辐射吸收激光能量，使金属蒸气的温度升高，导致进一步的热电离。更多电子的产生将使金属蒸气对激光的吸收进一步加强，从而使温度急剧升高，金属蒸气在极短时间内被击穿而形成金属蒸气等离子体。这种有固体靶或激光材料加工时气体的击穿机制称之为热驱动电离。

金属蒸气中的自由电子通过电子-中性粒子的逆韧致辐射吸收激光能量，其有效吸收系数为

$$K_a = Q(\lambda)\, n_e\, n_v \qquad (12.4\text{-}29)$$

式中，$Q(\lambda)$是波长为 λ 的光子通过电子-中性粒子逆韧致辐射吸收的平均截面；n_v 为蒸气的粒子数密度；n_e 为蒸气中的电子数密度。$\lambda = 10.6\ \mu m$ 时，$Q(\lambda_{10.6}) = 10^{-36} \sim 10^{-37}$ cm^5，对于其它波长的激光，$Q(\lambda)$可以通过下式确定：

$$Q(\lambda) = Q(\lambda_{10.6})\left(\frac{\lambda}{10.6}\right)^2 \qquad (12.4\text{-}30)$$

可见，金属蒸气的吸收系统与波长的平方成正比，因此，波长越长，越容易产生等离子体。

（4）激光支持的吸收波（LSAWs—Laser-Supported Absorption Waves）

在激光作用下材料蒸发而在工件表面形成金属蒸气等离子体将通过两种方式与周围环境气氛相互作用：① 高压蒸气等离子体的膨胀在环境气氛中形成冲击波；② 能量通过热传导、辐射和冲击波加热向环境气氛中传递，如图 12.4-8。

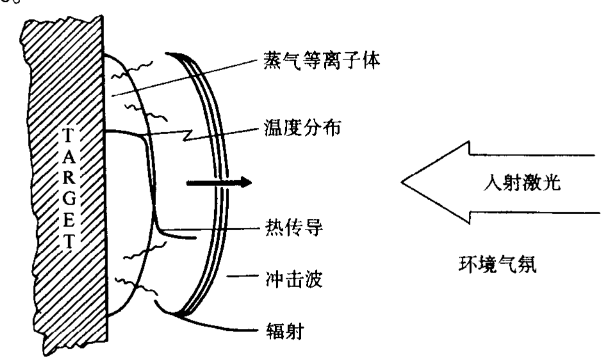


图 12.4-8 蒸气等离子体与环境气体相互作用

环境气体被加热后将产生一定的热电离，从而使冷态时为透明的气体开始吸收激光。一旦气体中的自由电子数密度达到一定的临界值，与金属蒸气击穿形成等离子体的加热过程相同，热的气体层对激光的吸收急剧加强并快速加热到等离子体状态。后续气体层又经历同样的过程——开始时通过等离子体的能量传递使气体加热，直到气体开始自持吸收激光；然后通过吸收激光能量快速加热到产生等离子体。这一过程不断持续重复进行，等离子体前沿（吸收区）逆着激光束的入射方向向前传播，形成激光支持的吸收波。根据传播机制的不同，吸收波可分为激光支持的燃烧波（LSCW—Laser-Supported Combustion Wave）和激光支持的爆发波（LSDW—Laser-Supported Detonation Wave）。

当激光功率密度小于 10^7 W/cm²时，虽然因等离子体的膨胀而形成的冲击波使气体的密度、压力和温度升高，但



是，受冲击的气体对激光辐射仍为一种透明介质。工件表面形成的高温金属蒸气等离子体将通过热传导和热辐射使其周围的气体加热，等离子体前沿以亚音速向前推进，其速度为 10 ~ 100 m/s，这种等离子体称为激光支持的燃烧波。

在聚焦状态下，当入射激光功率一定时，相对于焦点位置，LSC 波有一最大传播距离，而且，当外界条件变化时，LSC 波将自动调节其位置。然而，实际上却经常发现当 LSC 波到达其最大传播距离时将会熄灭，激光束重新照射到工件上，形成 LSC 波的过程又重新开始，等离子体周期性地产生和消失，如图 12.4-9 所示。

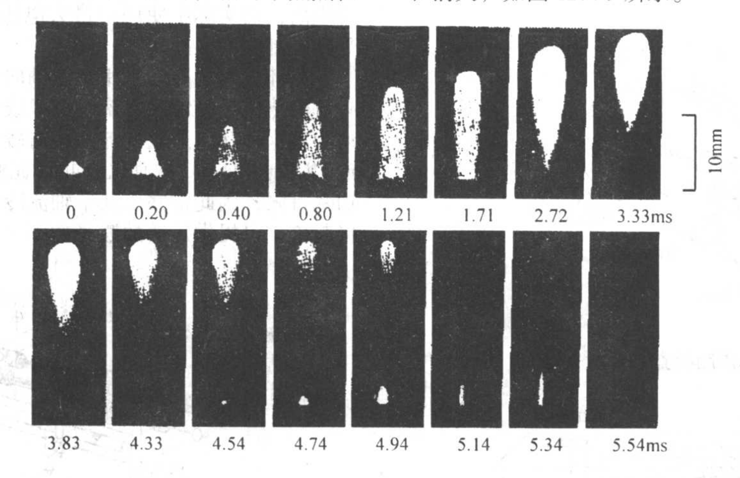


图 12.4-9　脉冲 CO_2 激光照射铝靶形成的激光支持的燃烧波

（激光功率密度：1.5×10^6 W/cm^2，脉冲长度：5 ms）

当激光功率密度大于 10^7 W/cm^2 时，等离子体的快速膨胀而形成很强的压缩波，受冲击的气体对激光辐射不再是一种透明介质，无需通过热传导和热辐射的方式从等离子体获取能量就可以加热到足够高的温度，等离子体前沿将以超音速向前运动，形成所谓的激光支持的爆发波。在聚焦状态时，随着等离子体向前运动，激光功率密度不断降低，这种激光支持的爆发波将逐步转变成激光支持的燃烧波。

3　激光表面处理系统

3.1　激光器

根据激光处理工艺方法的特征，激光表面处理的种类很多，包括激光表面淬火、重熔、合金化、熔覆、非金化、冲击硬化、清洗、气相沉积等工艺，激光表面处理的效果除了与基体材料、工艺过程和参数有关外，还受激光器参数的影响。激光器参数主要包括激光波长、光束质量（发散度）、光束模式（基模、低阶模、多模）、模式稳定性、光斑形状、光斑能量密度分布、输出功率稳定性、时间特性（连续、脉冲）等。针对不同材料、不同的表面处理的效果，应选择相对应的激光器。

（1）激光表面处理用 CO_2 激光器

1）CO_2 激光器的特点　CO_2 激光器产生激光的波长为 10.6 μm，电光转换效率为 10% ~ 15%。现在，工业加工用的 CO_2 激光器输出功率可达 6 kW 以上。CO_2 激光器易于获得较大的功率密度，可对金属材料进行表面处理。

CO_2 激光器中使用的是混合气体，其中，CO_2 气体是激光增益介质，氮气是为了传递激励中所需要的能量，氦气主要是为了散热。现在用于金属材料加工的 CO_2 激光器可分为轴流 CO_2 激光器、横流 CO_2 激光器和扩散冷却 CO_2 激光器。

轴流和横流 CO_2 激光器，为保证其效率和最佳的运行，激光器在运行中，应连续地通入新鲜的激光气体。近年发展起来的扩散冷却 CO_2 激光器，如 Slab CO_2 激光器，在其内部无气体流动，且不用密闭气体放电管，在许多应用领域能替代流动气体激光器。

根据输入能量的类型，CO_2 激光器分为直流（DC）激励和射频（RF）激励。DC 激励 CO_2 激光器生产成本低和相对高的整体效率，因此在各种应用中仍是最经济的选择。RF 激励 CO_2 激光器能产生高重复频率的脉冲激光，输出功率范围宽，是目前 CO_2 激光器激励的主要方式。

2）横流 CO_2 激光器　这类 CO_2 激光器，其激光气体的流动垂直于谐振腔的轴线。这种结构的 CO_2 激光器，其激光束一般为多膜（光束质量低，$K\leqslant0.15$），可用于多种工艺类型的激光表面处理，如激光表面淬火、重熔、合金化、熔覆、非金化等工艺。同时相对于其他的高功率 CO_2 激光器，其价格较低。

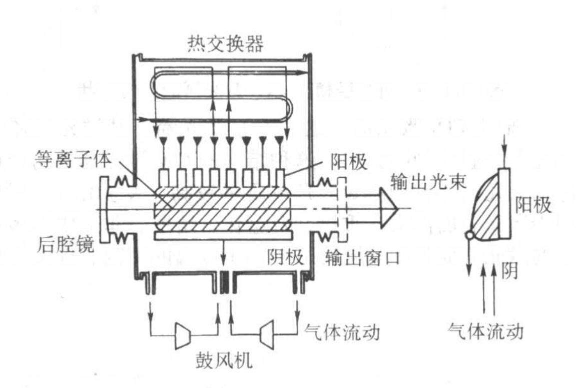


图 12.4-10　直流激励横流 CO_2 激光器

横流 CO_2 激光器可用直流激励和高频（HF）激励（图 12.4-10 和图 12.4-11），其电极置于沿平行于谐振腔轴线的等离子体区两边，电极的间距比轴流激光器的小（图 12.4-11），等离子体的点燃和运行电压低，气体流动穿过等离子体区垂直于光束（图 12.4-12），气体流过电极系统的通道非常宽，因此流阻非常低，对等离子体的冷却非常有效，对激光的功率没有太多的限制。这类激光器的长度不到 1 m，但可产生 8 kW 的功率。然而，这类激光器由于气体横向流动通过等离子体，将等离子体吹离了主放电回路，导致在光束截面上等离子体区或多或少成三角形，光束质量不太好，出现了高阶模。

横流 CO_2 激光器，光束可沿锯齿路径通过等离子体以充分利用激励区域，这种光路由所谓的折叠腔实现。这类激光

器由两个主镜及几个折返镜构成（图 12.4-13）。由于其光束不是轴对称的，光束质量明显低，在基模中伴随有高阶模。如果使用圆孔限模，可在一定程度上使光束的对称性提高。虽然横流激光器的功率非常高，但其可聚焦的光束质量比轴流激光器低。

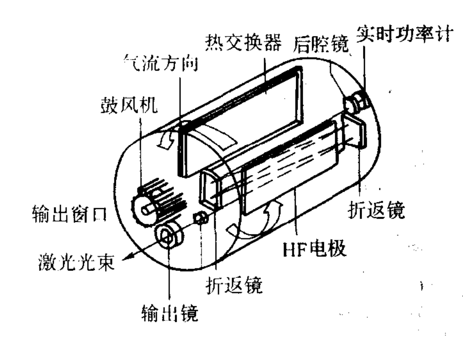


图 12.4-11　高频激励横流 CO_2 激光器

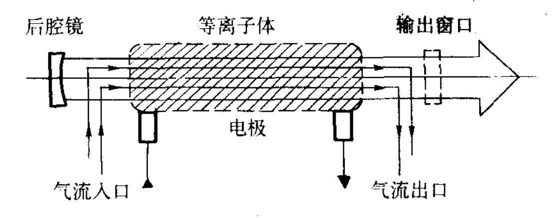


图 12.4-12　纵流 CO_2 激光器

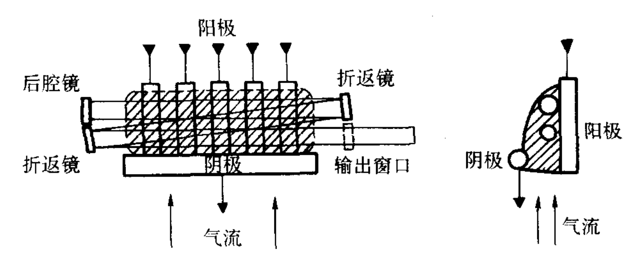


图 12.4-13　折叠腔横流 CO_2 激光器的几何形状

3）轴流 CO_2 激光器　这类 CO_2 激光器，其激光气体的流动在谐振腔的轴线方向。这种结构的 CO_2 激光器的功率输出范围从几百瓦到 20 kW。光束质量较高（$K \geqslant 0.5$），可直接用于激光表面淬火、重熔、合金化、熔覆、非金化等多种工艺的激光表面处理。同时适合用于金属的切割、焊接等加工。

轴流激光器可用直流（DC）激励和射频（RF）激励（图 12.4-14 和图 12.4-15）。其电极间的等离子体的形状为细长柱状。为阻止等离子体弥散在周围的区域，这种类型的放电区常在一空心柱状玻璃或陶瓷管内，等离子体可在两环形电极两端被点燃并维持，点燃和运行的电压依赖于它们之间的距离，而实际中使用的最大电压是 20～30 kV，放电长度受到限制。

循环气体的冷却采用快速轴向流动的形式进行，为确保有效的热传导，常用罗茨鼓风机或涡轮风机实现这一高速流动。但这种几何形状的流阻相对较高，输出激光功率受到一定的限制，如 DC 激励仅有几百瓦激光输出。激光器的输出功率有限，因此常常由几个轴流冷却放电管以光学的方式串接起来，以提供足够的激光功率（图 12.4-14）。

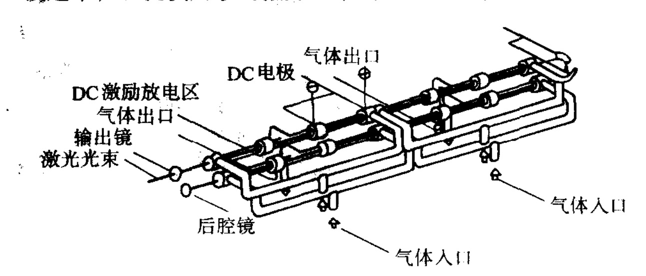


图 12.4-14　直流激励轴流 CO_2 激光器

由于 CO_2 激光器的输出功率主要依赖于每单位体积输入的电功率，RF 激励比 DC 激励等离子体的密度高，几个轴流冷却放电管以光学的方式串接起来的 RF 激励轴流激光器，连续输出功率可达 20 kW（图 12.4-15）。

轴流 CO_2 激光器，由于等离子体轴向对称，菲涅耳数低，轴流 CO_2 激光器容易运行在基模状态，产生的光束质量高。

4）Slab CO_2 激光器　这种 CO_2 激光器的激光气体被限制在两个长方形、间隔小的电极之间，激光气体呈板条状。这种激光器是近年发展起来的扩散冷却 CO_2 激光器，其功率范围为 1～3.5 kW，光束质量相对于轴流 CO_2 激光器有较大的提高（$K \geqslant 0.8$），可直接用于激光表面淬火、重熔、合金化、熔覆、非金化等多种工艺的激光表面处理。同时非常适合用于金属的切割、焊接等加工。

Slab CO_2 激光器内部无气体流动，且不用密闭气体放电管，与轴流 CO_2 激光器比较，Slab CO_2 激光器的结构非常紧凑（图 12.4-16）。

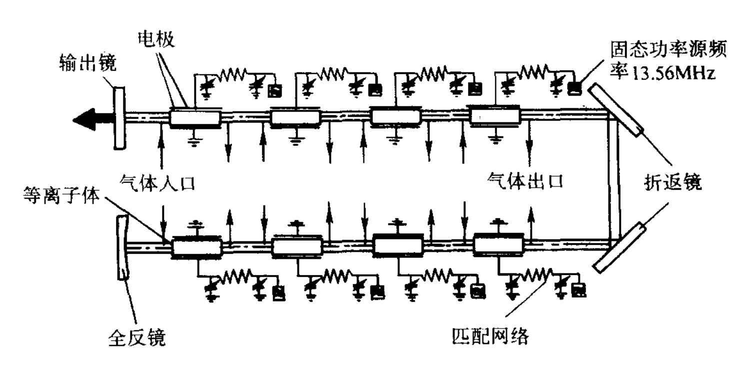


图 12.4-15　RF 激励轴流激光器

Slab CO_2 激光器采用 RF 激励，其电极间的等离子体的形状为板条状，激光气体的热量经水冷却的电极散发。由于电极之间的间隔极小，放电腔内的激光气体的热量能非常有效地通过电极散发，因此可获得相当高的等离子体功率密度。

Slab CO_2 激光器采用柱面镜构成的非稳定谐振腔（图 12.4-16），由于光学非稳腔能容易地适应激励的激光增益介质的几何形状，Slab CO_2 激光器能产生高功率密度激光光



束，激光光束质量高。

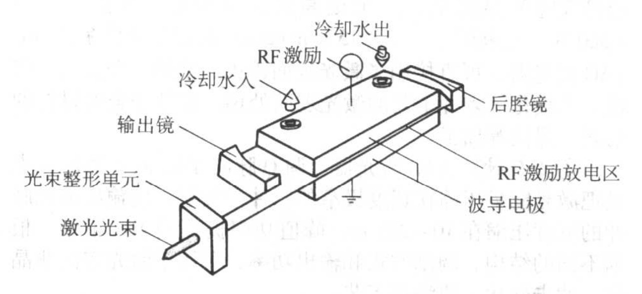


图 12.4-16　Slab CO_2 激光器原理图

Slab CO_2 激光器的谐振腔镜采用热传导材料，激光光束的输出窗口采用热稳定宝石。谐振腔镜和输出窗口附有水冷，保证在产生高功率密度激光光束时高的热稳定性。输出的 CO_2 激光光束，经光束整形元件，将方形光束变换为圆对称的光束。

Slab CO_2 激光器除了其结构紧凑和坚固之外，更明显的优势是气体的消耗量非常小。与激光气体流动的其他 CO_2 激光器相比，Slab CO_2 激光器所需的新的激光气体只需要在一定的时间间隔内添补，置于激光头内的 10 L 的混合气体可用一年多，省去了外部气源输入系统。

Slab CO_2 激光器紧凑的结构和小的尺寸，带来了整个激光加工机械系统的简化，允许加工系统设计成可移动的激光头。

Slab CO_2 激光器好的光束质量，保证在较大的激光加工工作区焦点的漂移很小，这对大尺寸切割的应用非常重要。

扩散冷却 Slab CO_2 激光器的优点：

① 结构非常紧凑。

② 光束质量高。

③ 无气体热交换要求。

④ 无气体流动，光学元件损耗低。

⑤ 非常高的光学稳定性。

⑥ 低气体消耗，无需外部气瓶。

⑦ 低维护。

(2) 激光表面处理用 YAG 激光器

1) YAG 激光器的特点　Nd:YAG 激光器产生激光的波长为 1.06 μm，当用气体灯泵浦时，电光转换效率约为 5%；当用半导体激光二极管泵浦时，电光转换效率约为 15%。现在，工业加工用 Nd:YAG 激光器的功率可达 5 kW 以上。

Nd:YAG 激光器的激光增益介质为 Nd^{3+} 离子，存在于掺钕的钇铝石榴石（YAG）固体晶体材料内，由于激光增益介质为固体，此类激光器常称为固体激光器。

工业加工用 Nd:YAG 激光器有连续和脉冲两类。连续 Nd:YAG 激光器，用 Kr 灯泵浦或用连续半导体激光二极管泵浦；脉冲 Nd:YAG 激光器，一般用 Xe 灯泵浦。脉冲 Nd:YAG 激光器产生的脉冲功率高（可大于 15 倍平均功率），此类激光器运行在 500 W 的平均功率，而峰值功率可高达 10 kW，可用于高反射率材料和厚材料的加工。

Nd:YAG 激光可用光纤光传输，由于光纤具有柔韧传输激光的特性，可实现大范围、多工位的激光加工，且在整个加工范围内传输激光的光程为一定值，可实现在不同的加工工位聚焦激光焦点位置和大小的一致性；由于 Nd:YAG 激光器输出激光的波长是 CO_2 激光器输出激光波长的十分之一，光与加工材料进行相互作用时，加工材料的吸收率高，Nd:YAG 激光器输出激光的使用效率比 CO_2 激光的高。

正迅速发展的半导体激光二极管泵浦固体激光器，极有可能成为未来工业加工用固体激光器。如半导体激光二极管泵浦薄盘固体激光器（Solid state thin disc laser），其激光增益介质为盘状薄片，典型的厚度为 0.3～0.4 mm，采用准端面泵浦，输出激光的光束质量与半导体泵浦棒状激光器相比有较大的提高。

2) 灯泵浦 Nd:YAG 激光器

① 灯泵浦 Nd:YAG 连续激光器。目前工业加工用的 Nd:YAG 激光器一般采用灯泵浦、增益介质 Nd:YAG 为棒状，其激光棒常放置于双椭圆反射聚光腔的焦线上，图 12.4-17。两泵浦灯位于双椭圆的两外焦线上，冷却水从灯和有玻璃管套上的激光棒间流动。聚光腔的结构化设计允许替换灯而不必密封环。

高功率激光器中，由于激光棒的热效应限制了每根激光棒的最大输出功率，激光棒内部的热和激光棒表面冷却引起晶体的温度梯度，使得泵浦的最大功率必须低于破坏其的应力限度。

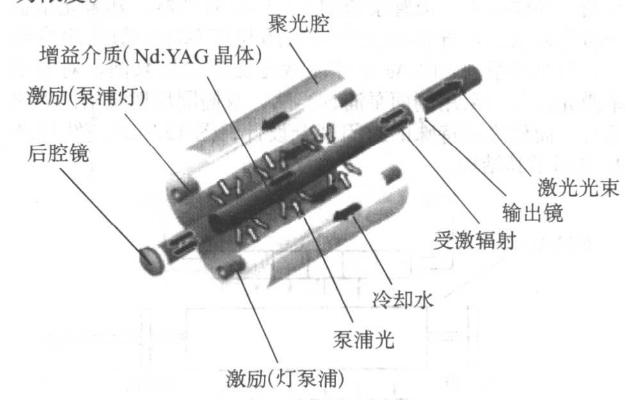


图 12.4-17　激光器的泵浦灯和激光棒结构示意图

对材料加工的应用，需要千瓦以上的输出功率，而单激光棒 Nd:YAG 激光器，有效的功率范围为 50～800 W，光束参数积为 5～50 mm·mrad。更高功率的 Nd:YAG 激光器可通过 Nd:YAG 激光棒的串接获得。将几根激光棒串接使用可以增加输出功率，且串接使用的激光棒可以放置在谐振腔内（图 12.4-19），也可放置在谐振腔外（图 12.4-18），如果光强与饱和光强 J_s 相当，这两种情况下的效率近似相同。只要结构对称，各个激光棒以透镜方式规则的放置，系统的光束质量基本上与激光棒的数目无关。激光棒与镜子之间的轴向距离按图 12.4-18 所示的选取，这种情况下激光棒完全被辐射场所充满，可以得到与单激光棒情况相比拟的高效率。

将几根激光棒放置于一个谐振腔产生数千瓦的 Nd:YAG 激光器被证明是非常有效的设计。2.5 kW 的 Nd:YAG 激光器用光纤输出的模块，图 12.4-18，四根激光棒棒光学串接。现在，八根激光棒光学串接输出功率可达 5 kW。对这类激光器可采用标准的光纤光束波导输出，图 12.4-19。根据应用的需要，可采用时分或能分的分光头多光纤输出。可用于激光表面淬火、重熔、合金化、熔覆等工艺。

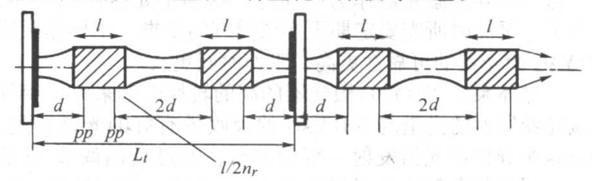


图 12.4-18　有放大的多激光棒谐振腔

② 灯泵浦 Nd:YAG 脉冲激光器。对脉冲高功率激光器，已经实现 Nd:YAG 激光器工作在基模下几十瓦的功率输出。使用 Nd:YAG 激光放大器可以大大增加平均功率，这样的系统称为可控振荡功率放大器（MOPA）。当然仍会存在放大器的热效应，并且会破坏振荡器输出激光的光束质量。通过补

偿热效应的影响，可得到脉宽为10～100 ns，在近基模下500 W的输出功率。可用于激光表面淬火、冲击硬化、非晶化等多种工艺的激光表面处理，在金属的切割和精确打孔方面有较好的应用。

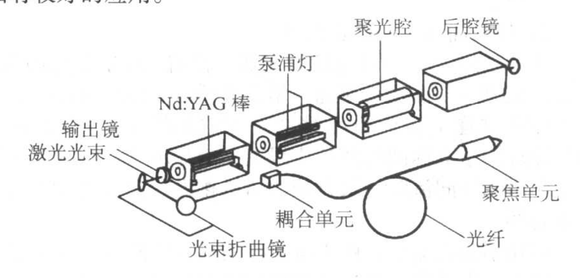


图 12.4-19　多激光棒谐振腔光纤输出数千瓦的 Nd:YAG 激光器

③ 半导体激光二极管泵浦 Nd:YAG 激光器。目前一般采用半导体激光二极管泵浦的 Nd:YAG 激光器，其激光增益介质为棒状。半导体激光器可采用与灯泵浦相似的组合结构，只是用系列 AlGaAs 半导体激光器替代灯泵浦。对高功率激光器仅可采用侧面泵浦，当然，双椭圆反射结构已不再适合，而代之以特殊的封闭耦合设计，图 12.4-20、图 12.4-21 显示了其结构。

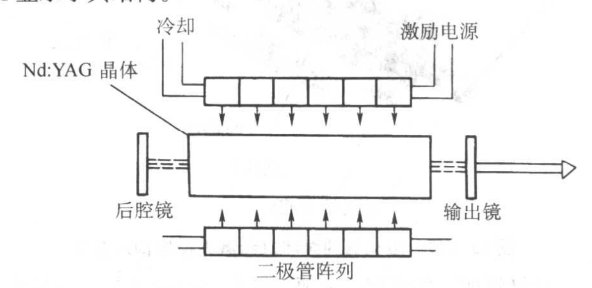


图 12.4-20　半导体泵浦 Nd:YAG 激光器原理

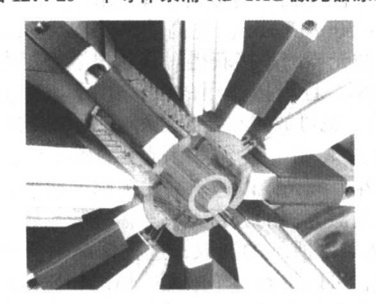


图 12.4-21　光纤耦合半导体泵浦固体激光器泵浦结构

半导体泵浦与灯泵浦相比较它有几个优点：

·效率高（纵向泵浦达到20%，横向泵浦达到15%）；

·热负荷低（30%～50%），光束质量好；

·寿命长。

由于半导体激光器作为泵浦源，增加了元器件的寿命，没有了灯泵浦时所需要定期更换泵浦灯的要求。半导体泵浦 Nd:YAG 激光器的可靠性更高、工作时间更长。

半导体泵浦 Nd:YAG 激光器的高的转换效率来源于半导体激光器发射的光谱与 Nd:YAG 的吸收带有好的光谱匹配。AlGaAs 半导体激光器发射一窄带波长，通过精确调节 Al 的含量，可使其发射的光正好在 808 nm，Nd^{3+} 粒子的吸收带。半导体激光的电光转换效率近似为40%～50%，这是半导体激光器泵浦 Nd:YAG 激光器可获得超过10%的转换效率的原因。而灯激励产生“白光”，Nd:YAG 晶体吸收仅吸收其中很少一部分光谱，这使得效率不高。

而且，由于半导体激光的发射与 Nd:YAG 激光器吸收带的匹配，可使 Nd:YAG 激光器产生更低的热沉，激光棒的热透镜效应明显降低，产生更高的光束质量。目前已有的4 500 W、光束质量（K_f = 15 mm·mrad）高的半导体泵浦 Nd:YAG 激光器，可直接用于激光表面淬火、重熔、合金化、熔覆、非金化等多种工艺的激光表面处理。也适于金属材料的切割、焊接等加工。

④调 Q 脉冲 YAG 激光器。调 Q 脉冲 YAG 激光器的特点是把激光能量压缩在宽度极窄的脉冲中发射，使输出激光脉冲的宽度压缩在10～200 ns，峰值功率提高到 MW 量级。根据不同的结构、调制方式和输出功率，可用于激光表面非晶化、冲击硬化、清洗等工艺。

调 Q 脉冲 YAG 激光器是在固体激光器谐振腔内加入 Q 开关器件，在泵浦开始时使谐振腔内的损耗增大，即提高振荡阈值，使振荡不能形成，上能级反转粒子数密度大量积累，当积累到最大值（饱和值）时，Q 开关快速工作使谐振腔的损耗突然变小，谐振腔的 Q 值突增，这时，激光振荡迅速建立，腔内像雪崩一样以极快的速度建立起极强的振荡，在短时间内反转粒子数大量被消耗，转变为腔内的光能量，同时在输出镜端输出一个极强的激光脉冲。调 Q 脉冲 YAG 激光器的泵浦方式有灯（Kr、Xe）泵浦和半导体激光二极管泵浦，后者由于热输入小，光束质量较好。激光加工中目前比较广泛采用的有电光调 Q 和声光调 Q。

a）电光调 Q 脉冲 YAG 激光器。这是一种利用晶体的电光效应来实现 Q 突变的方法，即利用电光晶体在外电场作用下，使入射偏振光的振动方向发生变化的效应，而人为地加入可控的等效反射损耗的方法。如图 12.4-22，工作物质（YAG）在氙灯的激励下产生的无规偏振光通过起偏器后变为线偏振光。若在电光晶体上加以适当的电压，使通过晶体后的线偏振光振动方向旋转90°，因而不能通过偏振轴与起偏器偏振轴平行的检偏器。这时相当于“开关”处于关闭状态，故 Q 值很低，不能形成激光振荡。在光泵的不断激励下，工作物质的上能级反转粒子数将不断积累并达到最大值。若瞬间退除电光晶体上的电压，则偏振光的振动方向未被旋转而能通过，检偏器相当于“开关”迅速打开，使 Q 值猛增，激光振荡得以形成，从而产生雪崩式的激光发射，输出一个高峰值功率、窄脉宽的巨脉冲。对 YAG 激光器采用电光调制可获得单脉冲峰值功率达 10^7 W，单脉冲能量可达0.15 J，脉冲宽度仅为15 ns。但电光调 Q 的脉冲重复频率较低（百赫兹左右），激光器输出的平均功率不高。当在振荡输出加上放大级，提高单脉冲输出能量，可达 J 量级，非常适合于激光表面非金化、冲击硬化等工艺。

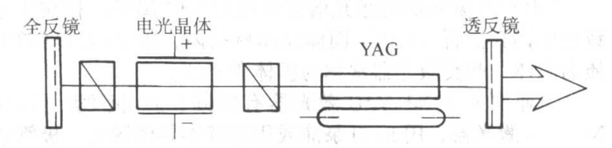


图 12.4-22　电光调 Q 脉冲 YAG 激光器示意图

b）声光调 Q 脉冲 YAG 激光器。声光调 Q 就是利用激光通过声光介质中的超声场产生衍射，使光束偏离出谐振腔，造成谐振腔的损耗增大，Q 值下降，因而激光振荡不能形成。故光泵激励下其上能级反转粒子数将不断积累达到饱和值。若这时突然撤离超声场，则衍射效应即行消失，腔损耗减小，Q 值猛增，激光振荡迅即恢复，其能量以一个高峰值功率、窄脉宽的巨脉冲形式输出。声光调 Q Nd:YAG 激光器的结构如图 12.4-23，它是在连续 YAG 激光器内插入一个声光调 Q 器件构成，由于声光 Q 开关所需的调制电压低（小于200 V），对连续 YAG 激光器声光调 Q 可获得高的重复频率（1～20 kHz），可获得脉宽为200～900 ns，单脉冲能量为



10～30 mJ，峰值功率在30～100 kW的激光输出。可用于激光表面清洗等工艺。

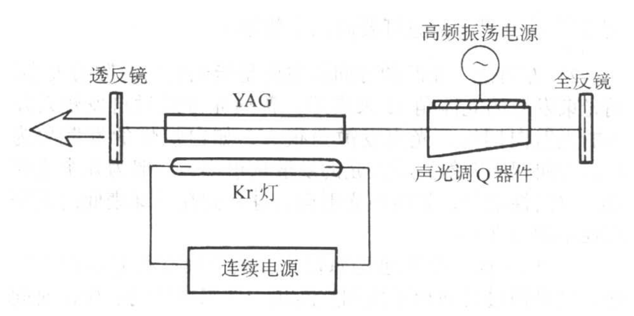


图 12.4-23 声光调Q脉冲YAG激光器示意图

(3) 激光表面处理用半导体激光器

半导体激光器是一种新型的激光器，它有电光转换效率高（>50%）、寿命长（其工作寿命高达数万小时）、体积小、重量轻、高性能价格比等优点。与CO_2、YAG等激光器相比，虽然半导体激光器光束质量不高，经过整形的半导体激光堆输出功率可达6 kW，可用于激光表面淬火、重熔、合金化、熔覆等工艺。

半导体激光器是直接的电子-光子转换器，它是基于GaAs晶体的特殊半导体结构中电子空穴对的重组，在非常薄且窄的区域（发射区域的典型值是1 μm×μm）发射功率为数毫瓦的光，很多这样的元件（激光二极管）可以组合成一个整体，称为激光阵列（bar）。典型结构中发射表面是一条很窄的线，被大约分成20个次阵列，每个次阵列大约由25个发射点组成（图12.4-24）。谐振腔是由bar的两个镀膜表面形成的，长度大约为600 μm。发射光的特性是一个条纹，条纹在一个方向上象纹波顶部的帽子，而在另一个方向上是高斯轮廓（图12.4-25）。激光bar发射的激光有较大的发散角，并且在两个轴上有不同的发散角，分别称为快轴（垂直pn结，大角）和慢轴（平行pn结，小角）。为了使没有热损伤，激光bar必须有效地冷却，这是通过所谓的微通道冷却系统热沉来实现的。为了改善光束形状，在激光bar前面很近的地方安装短焦距的微透镜来会聚快轴光束，整形成平行光束，如图12.4-26。

将许多带有热沉的激光bar依次叠加安装在一起可以进

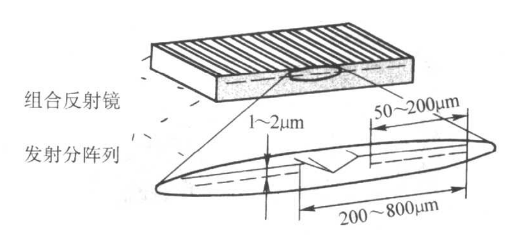


图 12.4-24 高功率二极管激光 bar 结构

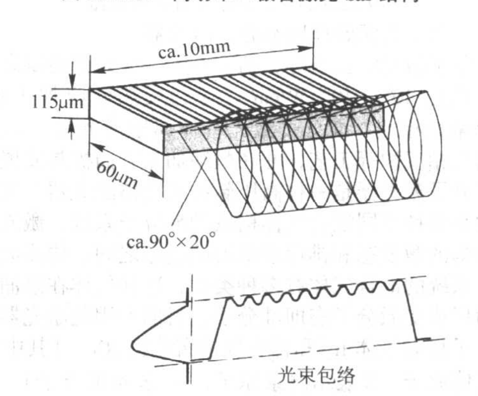
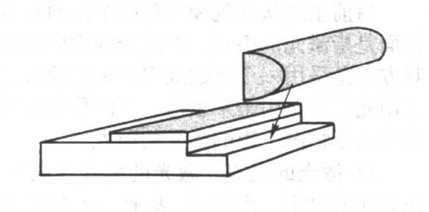


图 12.4-25 高功率二极管激光 bar 光发射结构

一步提高功率。这样构成的单元称为激光堆（stack），如图12.4-27。一个激光堆可以产生750～1 000 W的激光。通过使用特殊的组合镜，很多这样的“堆”又可以组合成一个单元，这样就可以产生最大功率为6 kW的激光，半导体激光堆实物如图12.4-28。这一单元的光最终通过棱镜、圆柱形和球面光学系统聚焦、整形成一个只有几平方毫米的光斑。这一单元被安装成一个激光系统并用电源驱动，激光头本身比一个鞋盒还小，它的质量大约10 kg，如图12.4-29。

因为高功率二极管激光非圆形、高像散，非相干的光束，高功率二极管激光器的光束质量比不上传统的激光器，其应用局限于那些不需要很好的聚焦能力，即高功率密度的地方。尽管高功率二极管激光功率密度不是很高，但与传统激光器相比仍有很大的优势，它的高效率导致使用上更经济，它的尺寸小导致其容易集成于存在的产品系统，很容易直接将激光头安装在机器手上，而且容易实现便携系统。



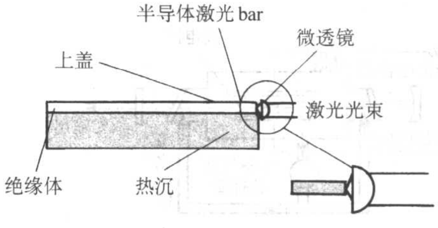


图 12.4-26 用微透镜对 bar 快轴光束整形

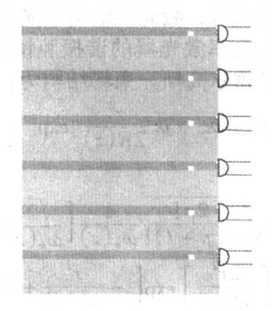


图 12.4-27 半导体激光堆光束准直原理图

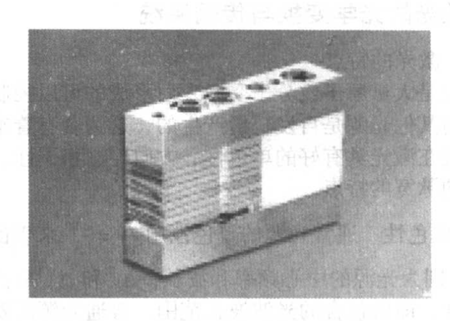


图 12.4-28 半导体激光堆实物

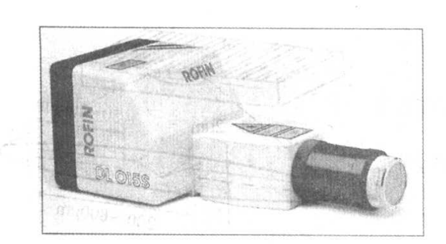


图 12.4-29　大功率半导体激光器

(4) 激光表面处理用准分子激光器

准分子激光波长极短，功率不大，但光子能量高，功率密度可高达 $10^8 \sim 10^{10}$ W/cm^2。与利用热效应加工的 CO_2、YAG 等激光相比，准分子激光基体属于冷光源，可用于激光表面气相沉积等工艺，并在微细加工方面极具发展潜力。

准分子激光器是一种高压脉冲式气体激光器，其激活介质通常是多种不同混合气体构成的准分子系统，激光跃迁发生在束缚的激发态和排斥或束缚的基态之间。构成激光器的准分子系统的混合气体有多种类型，这些气体在泵浦作用下反应而形成受激分子态即准分子。目前实用化激光器中多采用双原子稀有气体 R_2^* 和稀有气体卤化物 RX^*（其中 R 表示稀有气体原子，X 表示卤素原子，* 表示准分子），工作压力分别为几兆帕和几百千帕。在稀有气体卤化物 RX 准分子系统中除了占比例很小的用于形成准分子的气体外，主要成分为 Ne、He 或 Ar 构成的稀释或缓冲气体，占整个混合气体的 88% ~ 99%，主要用于传递能量，并不参与发光。准分子激光器的激射波长完全取决于构成准分子系统的混合气体种类。

典型准分子激光器结构与工作原理如图 12.4-30，准分子激光器有一充有激活气体的管子，泵浦系统通过它对气体进行激励。由于激活气体在运行时要逐渐变质，视气体种类和具体条件的不同，只能激射 $10^6 \sim 10^8$ 次，因此激光器均设有气体更换系统或净化处理系统。另一方面，为了提高激光脉冲重复频率和输出功率，大多数准分子激光器将部分激活气体存储在激光区域之外的储气室中，并可以通过循环系统流动。激光谐振腔设计成密封形式，长度小于 1 m，标准结构为一稳定的共振腔。由于增益高，这种腔能产生相当强的激射光束。

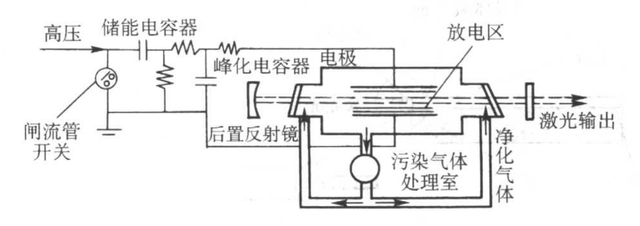


图 12.4-30　典型准分子激光器主要结构和原理图

3.2　激光的光学变换与传输系统

(1) 激光的特点

激光是大量原子或分子受激发射形成的可以控制的振荡光波，而其他光源是自发辐射产生的，这两者有着本质的不同，表现在激光具有好的单色性、方向性、相干性、高的亮度和窄的脉宽的特点。

1) 单色性　通常光源的单色性用 $\frac{\Delta\nu}{\nu} = \frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ 来表征，式中 ν 和 λ 分别为光源的中心频率和波长，$\Delta\nu$ 和 $\Delta\lambda$ 是指光源的频谱宽度，即所包含的光波波长范围。普通光源所发出的光均包含较宽的波长范围，频谱宽度宽，如普通白炽灯就包含了可见光的各种波长。激光出现前单色性最好的光源是氪灯，其 $\frac{\Delta\nu}{\nu} \approx 10^{-6}$，而激光几乎为单一波长，频谱宽度窄，通常 $\frac{\Delta\nu}{\nu} \approx 10^{-11}$，比氪灯要高几个数量级。

2) 方向性　光源的方向性主要是指光束的发散角大小，用光束发散的立体角 Ω 来表示。普通光源通过自发辐射发出的光射向四周，光束发散角很大，如白炽灯的发散角为 4π，即向四周发射；而激光的发散角很小，一般为几个毫弧度，方向性很好，如将激光射向月球，则在月球表面的光斑直径不超过 2 km。

3) 相干性　与普通光源相比，激光具有很好的相干特性，这是通过时间相干性和空间相干性来描述的。所谓时间相干性是指沿激光传输方向上各点之间的相关性，由相干时间 τ_c 或相干长度 L_c 来表示，是由激光的频谱宽度决定；而空间相干性则是指与激光传输方向相垂直的平面上各点之间的相关性，由相干面积 S_c 来表示，是由激光的发散角决定。由于激光的频谱宽度窄，发散角小，故其相干长度 $L_c = c\tau_c = \frac{c}{\Delta\nu}$ 和相干面积 $S_c = \left(\frac{\lambda}{\Omega}\right)^2$ 都很大。如红宝石激光的相干长度为 8 000 mm，氦氖激光的相干长度可达到 1.5×10^{11} mm，而相干性最好的氪灯的相干长度仅为 800 mm，与激光相差一个到数个数量级。

4) 亮度　光源的亮度 B 定义为光源单位发光表面 S 沿给定方向上单位立体角 Ω 内发出的光功率的大小，即 $B = \frac{P}{S\Omega}$。由于激光的发光截面和立体发散角都很小，而输出功率却很大，尤其是通过聚焦光学系统聚焦到一个很小的面积上，可以获得非常高的亮度。如 1 mW 的氦氖激光器输出的激光经透镜聚焦后，其亮度比太阳的亮度高 10 万倍。

5) 脉宽　脉宽是指光源发光的时间长度 t。由于可以通过调 Q、锁模等方法来控制激光的发射，激光可以发射出极短的脉冲，如调 Q 固体激光器可以获得 10^{-8} s 的激光输出，而通过锁模、锁相等方法，可以获得 10^{-15} s，即飞秒脉冲输出。

激光的这些特点使得激光刚一问世就应用在人们的生产和生活中，目前已发展成为一种普遍的工具和手段。

(2) 激光的描述

目前主要从微观和宏观两个方面对激光进行描述。微观方面是指激光的模式，即激光的横向电磁场的空间分布；宏观方面是采用一个指数或因子来反映激光的统计特性，一般采用光束质量因子来表达。下面分别介绍这两种描述方法及在大功率情况下影响激光的因素。

1) 激光的模式　激光的模式由激光的谐振腔及激光工作介质所决定，用 TEM_{pl} 表示。pl 为模式指数。根据谐振腔腔镜形状的不同，激光器输出模式也不相同。当谐振腔镜为方形镜时，激光器输出激光模式称为厄米高斯光束；当激光器谐振腔镜为圆形镜时，激光器输出激光模式称为拉盖尔高斯光束。工业用大功率激光器的谐振腔镜基本上为圆形镜，其输出激光模式拉盖尔高斯光束场结构为：

$$U_{pl}(r,\theta,z) = G_{pl}\exp\left[-ikz - ik\frac{r^2}{2R(z)}\right]\exp\left[-i(2p+l+1)\varphi(z)\right] \tag{12.4-31}$$

$$G_{pl} = \sqrt{\frac{2p!}{\pi(p+l)!}}\frac{1}{\omega_s(z)}\left[\frac{\sqrt{2}r}{\omega_s(z)}\right]^l L_p^l\left[\frac{2r^2}{\omega_s^2(z)}\right]\exp\left[-\frac{r^2}{\omega_s^2(z)} + il\theta\right] \tag{12.4-32}$$

式中，r，θ，z 为柱坐标系；p，l 为横模指数，当 $p=0$ 且 $l=0$ 时，为 TEM_{00} 模。



$\omega_s(z)$为基模的光束半径，$\omega_s(z)=\omega_{00}\sqrt{1+\left[\frac{z}{Z_R}\right]2}$　(12.4-33)

ω_{00}为基模光束的束腰半径，Z_R 为瑞利范围（长度），$Z_R=\frac{\pi\omega_{00}^2}{\lambda}$

$R(z)$为光场等相位面的曲率半径，$R(z)=z+\frac{Z_R^2}{z}$　(12.4-34)

$\exp(il\theta)$表示光场沿半径 r 方向有 p 个节线圆，沿幅角 θ 方向有 l 根节线。

$\varphi(z)$为附加相移，$\varphi(z)=\arctan\left(\frac{z}{Z_R}\right)+\varphi_0$　(12.4-35)

L_p^l 为缔合拉盖尔多项式，其表达式为：

$$L_p^l(x)=\sum_{k=0}^{p}\frac{(p+l)!(-x)^k}{(l+k)!k!(p-k)!}\qquad(12.4\text{-}36)$$

前面几项为

$L_0^l(x)=1$

$L_1^l(x)=1+l-x$

$L_2^l(x)=\frac{1}{2}[(1+l)(2+l)-2(2+l)x+x^2]$

拉盖尔高斯光束场结构如图 12.4-31 所示。

拉盖尔高斯光束是理论计算的结果，但是实际激光器的光束场结构却大不相同，按照激光束的相干性，可以把模式分类为：

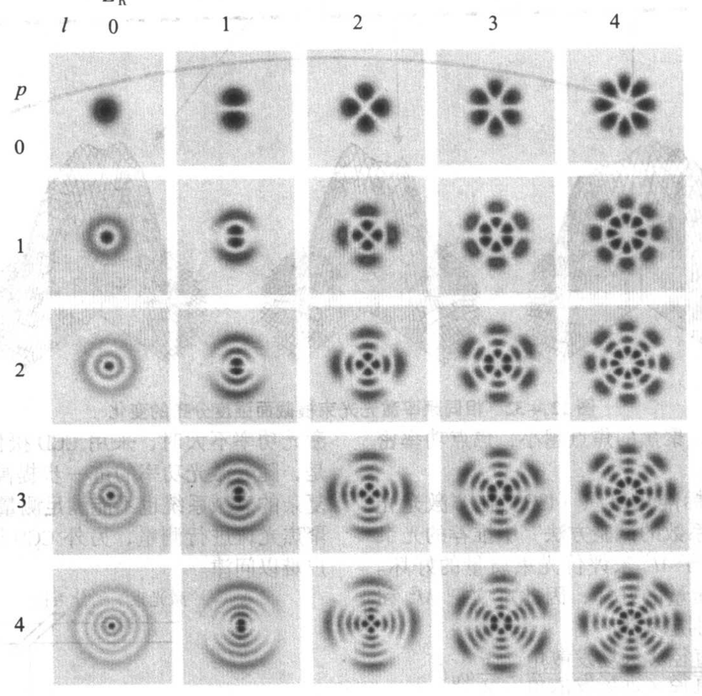
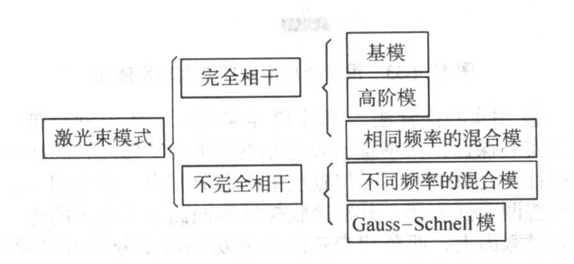


图 12.4-31　拉盖尔高斯光束场结构



这与激光器中工作物质的类型与状态密切相关。对于小功率激光器，如果工作物质均匀稳定，一般可以实现基模输出，而对于大功率激光器，受腔内热效应的影响，工作物质一般都不均匀，不易得到基模输出，这与谐振腔中工作物质的状态有很大关系。当工作物质比较均匀时，可以获得接近基模的输出，当工作物质不是很均匀时，得到相同频率的混合模激光束输出，这种光束的各种模式的频率相同，但是光束横截面强度分布在传输与聚焦过程中将发生变化，一般光束质量比较好的气体激光器输出激光具有这样的特点，如图 12.4-32 所示。当工作物质很不均匀时，激光束不再完全相干，激光束不同模式之间的频率也不再完全相同，这样的激光束为不同频率的混合模激光束，其在传输过程中，光束横截面强度分布在不同的时间和空间都是不相同的。当激光束的频率在某中心频率附近呈随机变化时，此时激光束表现为 Gauss－Schnell 模式，其传输特性受光束的相干度的影响很大，一般大功率固体激光器输出激光模式具有这样的特点。目前对大功率激光光束模式的研究还在继续深入。

2）激光的光束质量　为了更直接和方便地了解激光光场结构，鉴别各种激光器光束质量的优劣，避开由于激光的模式千变万化带来认识的不方便，出现了采用一个简单的光束质量因子来描述激光的光束质量。到目前为止，激光光束质量的优劣可以采用光束远场发散角、光束聚焦特征参数值 K_f（也称双参数法）和衍射极限倍因子 M^2（M）或光束传输因子 K 值来表示。

光束的远场发散角决定了激光光束可传输多远而不明显发散。发散角越大，光束质量越差。但是光束发散角可通过光学变换来改变，因而不能全面地评价激光束的质量。

激光光束的聚焦特征参数 K_f 定义为聚焦前后光束的束腰半径×远场发散半角，即：

$$K_f=\omega_0\theta=\omega'_0\theta'\qquad(12.4\text{-}37)$$

式中，ω_0 为激光束束腰半径；θ 为聚焦前激光束的远场发散半角；ω'_0 为聚焦光束的束腰半径；θ'为聚焦后激光束的远场发散半角。采用 K_f 值来评价激光光束质量的优劣，避免了只用光束发散角作为光束质量判据的不全面性。K_f 值



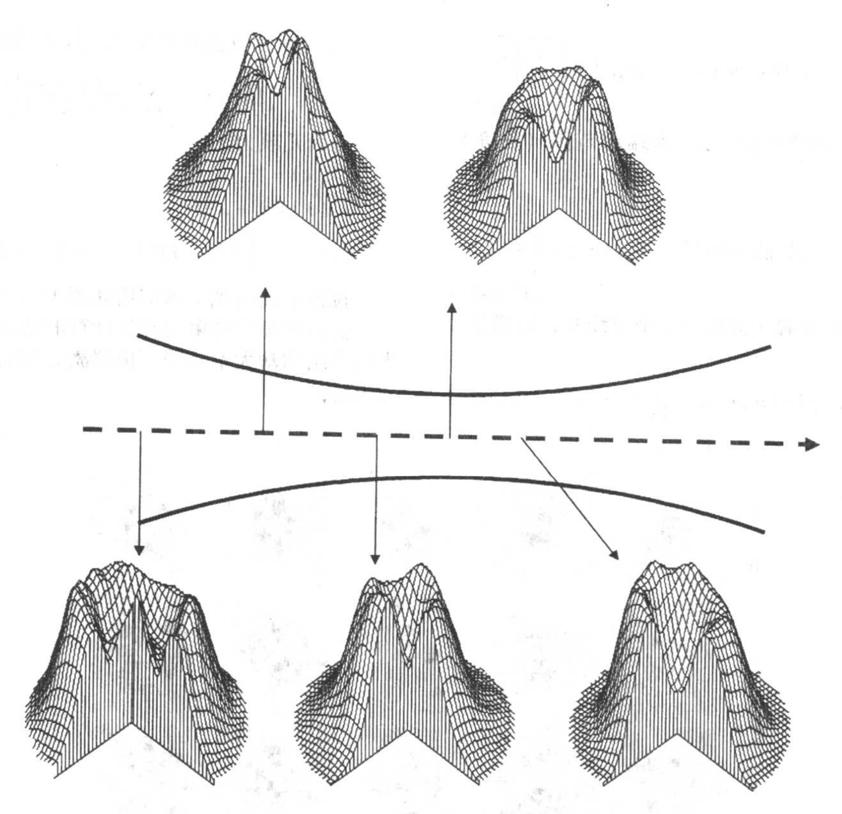


图 12.4-32　相同频率激光光束横截面强度分布的变化

越小，光束的传输距离越长，聚焦的焦点越小，焦点功率密度越高，因而光束质量越好。

现在通用的是采用国际标准化组织（ISO）在“激光光束宽度，发散角和辐射特性系数的试验方法”中推荐的光束传输因子 K 或衍射极限倍因子 M^2 来评价光束质量的好坏。M^2 和 K 实际上表现了光束质量的好坏，因此本文把 M^2 和 K 统称为光束质量因子，分别定义为：

$$M^2=\frac{\text{实际光束的腰斑直径}\times\text{远场发散角}}{\text{理想光束的腰斑直径}\times\text{远场发散角}}=\frac{\pi}{\lambda}\omega_0\theta \tag{12.4-38}$$

$$K=\frac{1}{M^2} \tag{12.4-39}$$

M^2，K，K_f 之间的关系为：

$$M^2=\frac{1}{K}=\frac{\pi}{\lambda}K_f \tag{12.4-40}$$

若设某多模激光束的束腰半径为 ω_0，等效基模高斯光束半径为 ω_{00}，在传输过程中任意位置横截面处的光束半径为 Ω，等效基模高斯光束半径为 Ω_0，多模激光束的光束质量因子为 M^2，则：

$$\begin{cases}\omega_0=M\omega_{00}\\ \Omega=M\Omega_0\end{cases} \tag{12.4-41}$$

因此多模激光束可以采用内嵌基模高斯光束来等效。

3）大功率激光光束的测量　大功率激光光束的测量主要有以下几类：功率衰减方法、实心探针、滚筒法和空心探针法。下面分别进行介绍。

① 功率衰减方法。用分束仪或衰减器得到衰减后的激光，再用多边反射镜、线性/矩形阵列探测，或红外 CCD 摄像仪对弱光功率进行探测。其基本原理如图 12.4-33 所示。这类方法实现起来较为容易，且 CCD 摄像仪分辨率高，响应时间快（可达 ns 量级），近年来发展很快。这类方法的关键是对大功率激光进行均匀衰减，得到不改变功率密度分布的弱功率激光。随着光学元件性能的提高，均匀衰减系统不断完善，这类方法的测量范围已从几十瓦扩展到上千瓦。在激光功率不大时，采用 CCD 摄像机具有很高的分辨率。但是，随着激光功率的进一步提高，非线性效应越来越明显，复杂的衰减系统也不能满足测量要求，而且这类方法不能对聚焦光斑进行测量，另外 CCD 摄像仪价格昂贵，使普通用户难以问津。

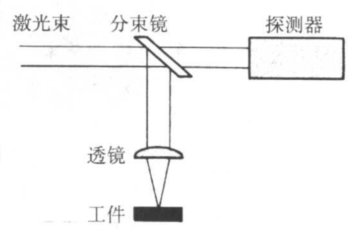


图 12.4-33　用衰减功率来探测大功率激光

② 用实心探针法。如图 12.4-34 所示，由电动机带一抛光的实心探针，在垂直于激光光束的平面上转动，圆棒形实心探针在光束中的不同位置反射出部分光束，而空间一定位置放置两个探测器，分别接收探针不同面上反射出的光。在光束横截面上，两条相交弧线上的功率密度分布可以测得。如果移动测量系统，重复测量，使测量弧线扫过整个光斑，就可以测得整个光束截面功率密度分布。

这类仪器不仅可以测量大功率激光光斑的功率密度分布，而且还可以测量聚焦光斑的直径。由于金属探针很细（一般直径小于 1 mm），在扫过光束时，只挡住极小部分光，所以它可以在激光加工过程中实时在线测量。这类诊断仪以其精巧的设计和优良的特性成为目前应用最广泛的大功率激光光束测量仪。但是，在测量聚焦光斑的功率密度分布时，由于探针尺寸的限制，不能得到准确的结果，因而限制了这类测试仪的应用范围。

③ 滚筒式激光模式测量仪。如图 12.3-35 所示，测试仪有一圆柱形滚筒，在滚筒的螺旋线上分布有多个小孔。测量时，激光打在滚筒面上，大部分被反射，穿过小孔的激光由透镜聚集于光电传感器。而滚筒旋转，每个小孔从不同高度



扫过光束的一条带，滚筒旋转一周，可得到多条扫描带，从而测得整个光束的功率密度分布。

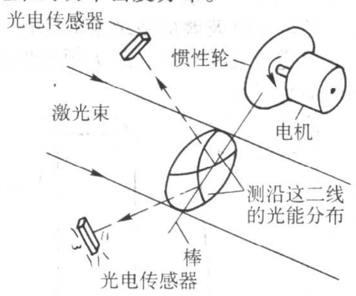


图 12.4-34　用实心探针测量大功率激光

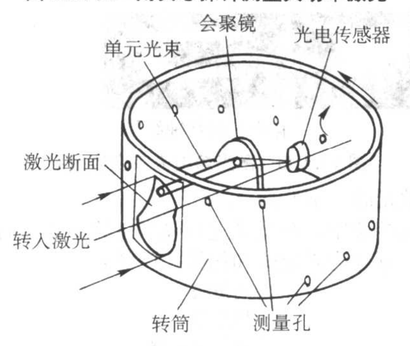


图 12.4-35　滚筒式激光模式测量仪

这种测量仪可以较准确地测量光束的功率密度分布，但一般不能用于聚焦光斑，而且不能在线测量。目前，大功率光束诊断测量比较新的方法是采用空心探针的扫描光斑诊断仪测量技术。

④ 空心探针法。该技术的最大优点是可一体化完成所有光束参数的测量。测量原理基于空心探针测量法。空心探针法的技术要求较高，目前，仅有国外个别厂家能够生产。主要仪器是德国 Prometec 公司生产的 Laser Scope UFF100，以及国内由北京工业大学国家产学研激光技术中心开发成功的大功率光斑诊断仪，如图 12.4-36 所示。

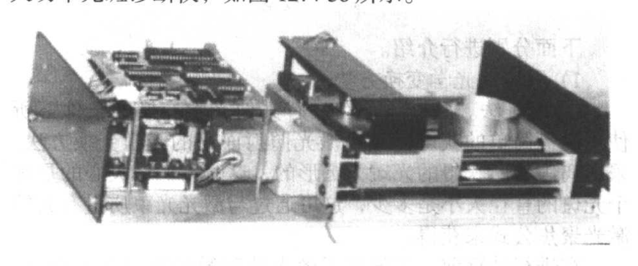


图 12.4-36　大功率光束光斑诊断

该类仪器原理图如下。

测量仪结构如立体图 12.4-37 和剖面图 12.4-38 所示。该方法借助于一个转动的，能传输激光束的空心针而起作用。一定速电动机带动一空心探针，探针转动使微孔对光斑进行扫描。空心针一端的侧表面上开有一小孔，在探针扫过光束截面的瞬时过程中，由小孔进入的激光束通过内空腔被引导至转轴上，由此处的探测器进行检测。转动系统在步进电机控制下可垂直于光束方向平动，随着整个探针支架的平移，就能划出一系列剖面线来，同时，高速采样系统对热电探测器输出的信号采样后送入后续电路进行处理。采样过程在扫描光斑的瞬间完成，从而探测到光束横截面上的光强分布，由此扫描出整个光斑的功率密度分布情况，如图 12.4-39 所示。

在测量不同光斑时，可改变探针端头微孔的大小（一般测量聚焦光斑时，微孔的直径为 10 ~ 50 μm；测量非聚焦光斑时，微孔直径为 100 ~ 500 μm），同时调整平动步长，这样，既可以测量非聚焦光斑，又可以测量聚焦光斑的光束直径、功率密度分布等参数。探针的通光情形直接影响测试精度，测试系统的光束采样原理需首要考虑到在小孔通道中的传输模型。

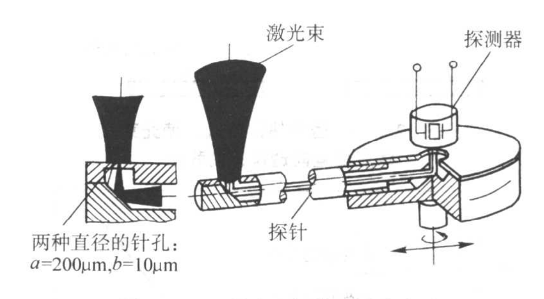


图 12.4-37　用空心探针测量光束质

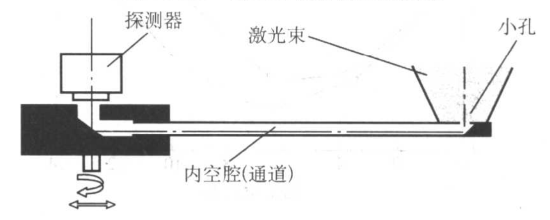


图 12.4-38　探针结构示意图

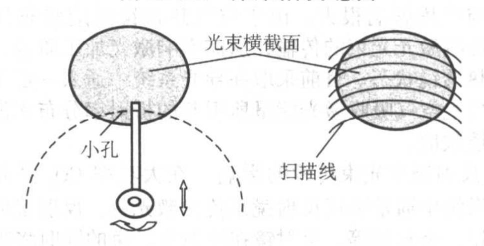


图 12.4-39　探针扫描光束横截面示意图

4）影响大功率激光光束传输的因素　大功率激光束在介质中传输时，介质将吸收一部分激光能量，从而引起介质的温度、折射率、形状或质量分布发生变化，反过来影响激光光束的传输与聚焦。由于这种热影响通常可以等效为一个透镜对光束传输与聚焦的影响，故称为激光诱发的热透镜效应，简称激光热透镜效应。在材料加工中，根据激光束在导光系统中的传输与聚焦，可以把热透镜效应分为两类：激光固体热透镜效应与激光空气热透镜效应。另外当大功率激光光束通过反射镜反射时，反射镜也将吸收一部分激光能量，引起反射镜表面曲率半径发生改变，影响大功率激光光束的传输。

① 激光固体热透镜效应。激光固体热透镜效应指激光束通过透镜进行聚焦时，透镜将吸收一部分激光功率，不断被加热，发生膨胀，使透镜的曲率半径逐渐变小，焦距逐渐变短，最后达到稳定。如图 12.4-40 所示。在激光照射前透镜的焦点位置在板的表面，在激光照射后一段时间，透镜受热发生膨胀，曲率半径减小，透镜的焦距变短，聚焦激光束的焦点位置向上移动。

② 空气热透镜效应。对于大功率 CO_2 激光器，一般在空气中进行传输，由于激光的功率很高，以及 CO_2 激光器排放大量 CO_2 气体到周围空气中，引起 CO_2 气体在空气中的浓度增加，空气将形成一定强度的共振吸收，将造成不可忽略的空气热透镜效应。图 12.4-41 为在导光系统中充以压缩空气（无热透镜效应）和静止空气（有热透镜效应）这两种条件下光束传输的比较，可见空气热透镜效应对 CO_2 激光束



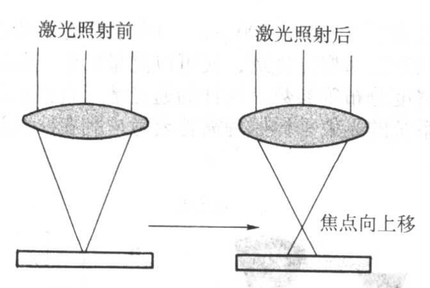


图 12.4-40　透镜热透镜效应使光束焦点位置向透镜方向移来

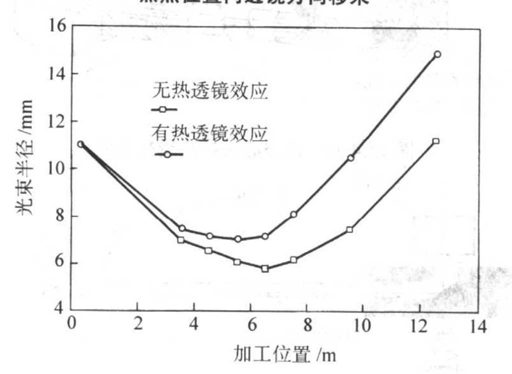


图 12.4-41　空气热透镜效应对光束传输的影响

的传输与聚焦影响很大。由于空气热透镜效应状态很不稳定，将影响激光光束的传输，从而影响激光加工质量，应消除空气热透镜状态。目前采取在导光系统中通入一定压力的气体，扰乱空气吸收激光能量所引起的折射率分布来消除空气热透镜效应。

③ 反射镜对光束传输的影响　在大功率 CO_2 激光加工的导光系统中通常采用反射镜来传输激光束。反射镜的材料有铜、钼、金和银等。反射镜在反射激光束的同时将吸收一部分激光束能量。这将使反射镜的温度升高，产生热变形，影响激光束的传输。图 12.4-42 所示为采用 5 个反射镜和没有采用反射镜激光束的传输的比较。由图可见采用反射镜来传输激光束，当反射镜冷却效果不好时，反射镜的变形将使激光束在传输过程中扩大光束直径，从而影响激光束的聚焦状态。因此，在激光加工中，采用反射镜来传输激光束，应对反射镜进行良好的冷却。

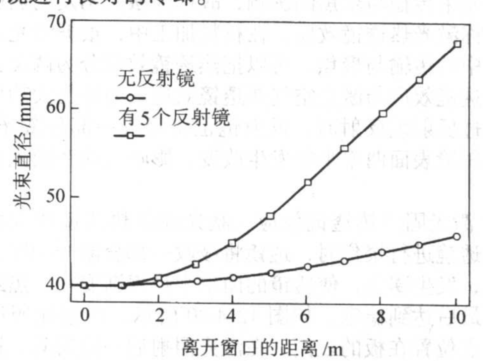


图 12.4-42　反射镜对激光光束传输的影响

(3) 激光表面处理技术对大功率激光的要求

在进行激光熔覆等表面处理加工时，激光处理所要求的处理区域比较大，这需要将光束进行扩展，必然要求金属组织在大面积上有均匀的结构和表面质量，以防止出现搭接区并降低后序加工的成本。这除了要求大功率激光要达到一定的功率且稳定外，还要求激光输出的模式和形状分布也要达到一定的均匀性，且稳定。例如，TEM_{00} 基模高斯光束的光强呈高斯分布的圆形光斑，其中心光强极高，四周光比较弱，采用这类光束模式实际上不利于激光表面处理的均匀性。而且大部分的大功率激光光束都是圆形的，如图 12.4-43（圆形和矩形光斑有机玻璃烧蚀结果的比较）所示，这需要对原始激光光束进行光学变换，最大限度地获得比较均匀的且边界锐利的矩形光斑。

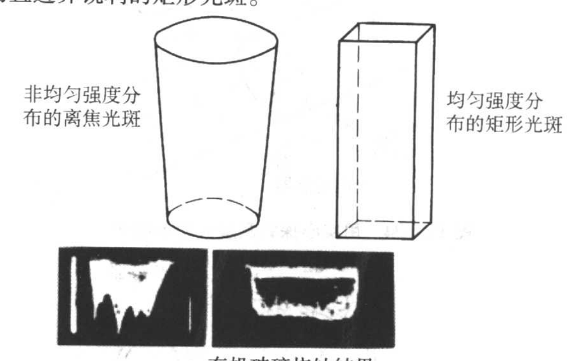
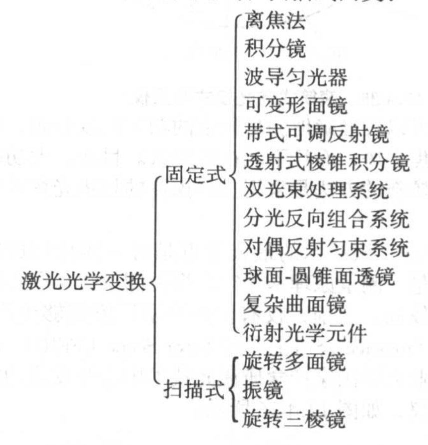


图 12.4-43　激光熔覆光束变换效果

(4) 激光的光学变换

在激光熔覆中，对激光进行光学变换由许多种类，按照运动方式，可分为固定式和扫描式两类：



下面分别进行介绍。

1) 固定式光学变换方法

① 离焦法。离焦法是在没有其他光学变换的条件下所使用的最简单的获得比较大激光照射面积的光学变换方法。采用离焦法所获得的光斑为圆形的，这时人们最关心的是这个光斑的直径大小是多少，这可通过与激光光束质量有关的激光聚焦公式来获得。

在进行计算前，首先应了解大功率激光器的光束质量。在实际应用中激光的光束质量可由以下方法简单获得。如图 12.4-44 所示，根据光束质量的定义，计算公式为：

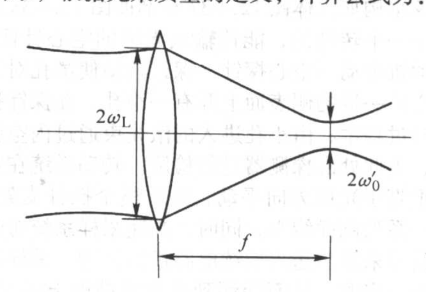


图 12.4-44　激光光束质量测量示意图

$$M^2 = \frac{\pi \omega_L \omega'_0}{\lambda f} \tag{12.4-42}$$



式中，λ 为激光波长；f 为透镜焦距；ω_L 为透镜入射面光束半径；ω_0'为焦点半径。

将式（12.4-42）代入基模高斯光束的聚焦公式、瑞利长度公式，就得到多模激光光束的聚焦光斑和瑞利长度：

$$\omega_0' = \frac{\lambda f M^2}{\pi \omega_L} \tag{12.4-43}$$

$$Z_R' = \frac{\pi \omega_0'^2}{\lambda M^2} \tag{12.4-44}$$

则聚焦后激光光斑半径$\omega'(z)$随离焦量的变化公式为：

$$\omega'(z) = \omega_0' \sqrt{1 + \left(\frac{\Delta Z}{Z_R'}\right)^2} \tag{12.4-45}$$

图 12.4-45 所示为不同光束质量激光光斑半径随离焦量的变化的情况。

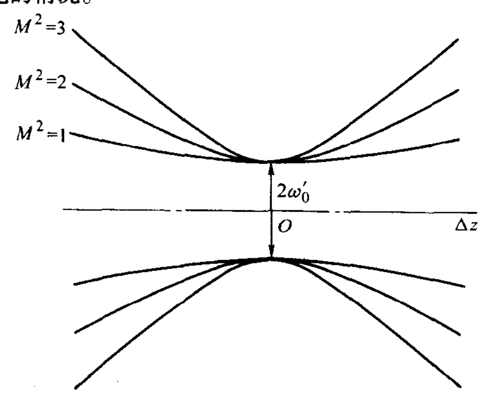


图 12.4-45　不同光束质量激光光斑半径随离焦量的变化

② 积分镜。积分镜分为两类，一种为面式积分镜，是用小的方形或矩形钼镜片镶嵌在聚焦二次曲面（凹球面、椭球面或抛物面）镜上。在激光照射下，每一小镜片都向焦点处反射一矩形光束，互相叠加而成近似均匀的矩形光斑。美国 Spawr 光学研究公司生产的面式积分镜如图 12.4-46 所示，它由 32 片目镜组成，每片 12.7 mm × 12.7 mm，装在直径为 101.6 mm 的凹球面镜上，球面镜的焦距为 635 mm。由图 12.4-46 可以看出，焦斑只能在一个平面上相重叠。如果照射到的小镜片的数目为 N，则均匀度取决于 $1/N$。典型使用情况为照射 25 块，均匀度为 ± 4%，实际上约为 ± 10%。在特殊情况下也能达到 ± 1%。但是小镜片的边缘要产生衍射和干涉，会影响到光斑的均匀度。

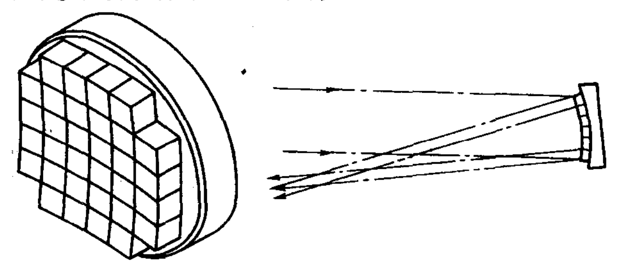


图 12.4-46　面式积分镜及其聚焦原理

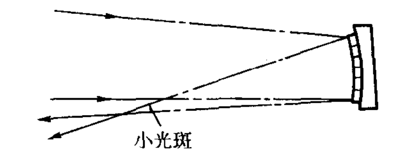


图 12.4-47　发散光聚焦后获得小光斑

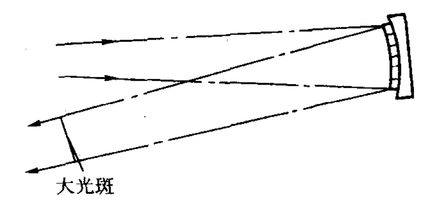
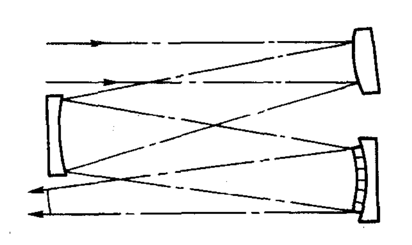


图 12.4-48　汇聚光聚焦后获得大光斑



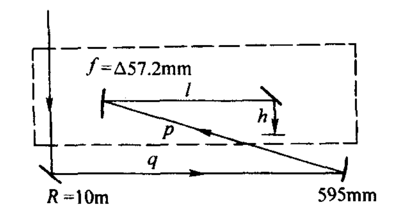


图 12.4-49　面式积分镜及其聚焦原理

表 12.4-3　可调式面式积分镜使用数据表

焦斑边长/mm	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30	33	36	39	42	45	52	56	60
q/mm	2 700	2 700	2 700	2 700	2 700	2 700	2 700	2 700	2 700	2 700	2 700	2 700	2 700	2 700	2 700	2 000	2 000	2 000	2 000	2 000	2 000
$p + 595$/mm	1 967	1 738	1 600	1 509	1 444	1 395	1 357	1 326	1 302	1 281	1 263	1 248	1 235	1 218	1 205	1 193	1 183	1 174	1 158	1 150	1 144
$l + h$/mm	686	762	838	914	991	1 067	1 143	1 219	1 295	1 372	1 448	1 524	1 600	1 714	1 823	1 943	2 057	2 172	2 438	2 591	2 743

用面式积分镜还可以调节光斑尺寸。在入射光略微收敛时，可以得到较小的光斑（图 12.4-47）。相反，若入射光呈发散式，则可在更远处得到较大的光斑（图 12.4-48）。用面式积分镜调节光斑的尺寸时，只有在一定的距离上才能得到重叠的光斑。美国 AVCO-Everett 公司的 HPL 型 15kWCO_2 激光器上所使用的可调式面式积分镜还附带一个数据表方能正确使用，如图 12.4-49 和表 12.4-3 所示。

由于面积分镜目镜镶嵌的方法是在球面镜基体上采用环氧树脂粘上等尺寸的小镜片。该技术存在的问题是：制造复杂，黏结剂在高功率激光束的照射下易退化变质，小镜片在高功率激光束的照射下将吸收激光的热量，黏结剂不易散热，将造成小镜片的变形而引起差的聚焦质量，影响使用效果。另一种替代面积分镜的为带式积分镜，该类型积分镜克服了方形积分镜的缺点，它制作简单，可采用高精车在球面或非球面基体上一次加工成型，避免了因大功率激光照射所引起的镜面变形。与面积分镜不同，带式积分镜的设计原理是在与二次曲面反射聚焦镜的回转方向相垂直的方向上采用多带反射斜面代替曲面。这样，经反射后，矩形焦斑的一个边的长度由反射斜面的长度决定，另一个边的长度由离焦得到。下面通过以抛物面反射镜为例来说明设计原理。

图 12.4-50 所示为抛物面型带式积分镜光路设计原理图。抛物面与入射激光束呈 45°夹角，在抛物面中心点 O，入射

激光束与出射激光束的夹角为90°，而抛物面的焦点在 F 处，焦距为 f，则 F 点的坐标为 $F(f/2,0)$。采用直线段替代抛物面弧线后，各直线段分别将激光束反射到抛物面聚焦焦点处，形成长度为 a 的线段 CD，也就是所设计的矩形焦斑的长边。直线段 AB 与抛物线相外切，由于切点 O 在抛物线上，经该点的光线将被反射到焦点上，而焦点在线段 CD 的中心，根据反射原理，切点 O 又是直线段 AB 的中心。

所需要解决的问题是如何确定多条反射斜线两个端点的坐标，或者各条斜线的斜率及其截距，从而能够准确地将原始激光束会聚在加工所要求的聚焦范围内。具体的数学推导过程如下。

图12.4-50中，抛物线方程为 $y^2=2fx$，其中 f 为抛物线的焦距，x 轴就是激光加工面。根据抛物线的定义，首先确定特殊点 $(x_0,\ y_0)$，到达这一点的平行光将被垂直反射到 x 轴上，并且与 x 轴的交点坐标为 $\left(\frac{f}{2},\ 0\right)$，然后以这一点为中点，作一条斜率为45°的直线，这样就可以保证到达该直线的激光束均垂直反射到 x 轴，即加工面上。然后再为这条直线选择合适的长度，以使得该直线的两个端点的激光束恰好反射到所要求的加工范围的边缘。满足以上条件的直线即为图中的直线 l_0，它是一条非常重要的直线，因为后面的计算都要以它为基准。由于抛物线有一系列的外切线段，首尾相连，实际上就是经过反射面回转轴的平面与多带反射斜面相交而得到的多条斜线。它们将入射的激光束均恰好反射到所要求的加工范围内，如图12.4-50所示。

下面将做出一些基本的假设，以使得计算相对方便。设直线 l_0 两端点以及中点的坐标分别为 $(x_{-1},\ y_{-1})$、$(x_0,\ y_0)$、$(x_1,\ y_1)$，激光束经它反射与 x 轴相交，相应的交点坐标分别为 $\left(\frac{f}{2}-\frac{a}{2},\ 0\right)$、$\left(\frac{f}{2},\ 0\right)$、$\left(\frac{f}{2}+\frac{a}{2},\ 0\right)$。这里，$a$ 表示所要求的加工范围的长度，即聚焦后矩形光斑的长边。以直线 l_0 为中心，对称地将其他直线分别设为 l_1，l_2，$l_3\cdots$，l_{-1}，l_{-2}，$l_{-3}\cdots$，相应的端点坐标分别为 $(x_2,\ y_2)$、$(x_3,\ y_3)\cdots$，$(x_{-2},\ y_{-2})$、$(x_{-3},\ y_{-3})\cdots$。为了便于表示直线，将各条直线的斜率和其在 y 轴上的截距分别设为 k_0，k_1，$k_2\cdots$，b_0，b_1，$b_2\cdots$，这样，直线可以方便地表示为 $y_n=k_nx_n+b_n$。

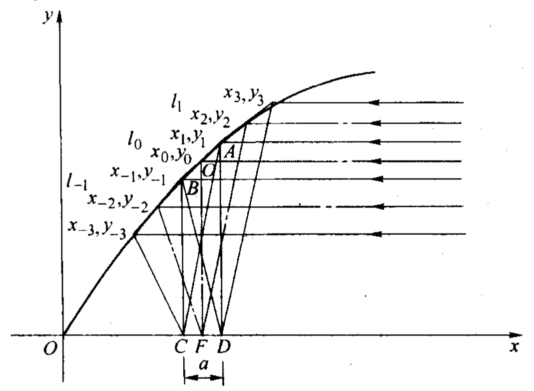


图12.4-50 带式积分镜设计原理图

根据以上假设，结合图12.4-50，有每条线段都是抛物线的切线，且每条线段的中点都在抛物线上，根据这两点可列方程求解。

由于每条线段都是抛物线的切线，那么曲线方程的导数就是该曲线切线的斜率，有

$$k=\frac{dy}{dx}=\frac{f}{y} \tag{12.4-46}$$

另外，由于每条线段的中点都在抛物线上，所以每条线段的中点也在抛物线的切线上，有

$$k_n=\frac{f}{y_{0n}} \tag{12.4-47}$$

式中，y_{0n} 是直线 l_n 的中点的纵坐标，完整的中点表示为 $(x_{0n},\ y_{0n})$：

$$x_{0n}=\frac{x_n+x_{n+1}}{2} \tag{12.4-48}$$

$$y_{0n}=\frac{y_n+y_{n+1}}{2} \tag{12.4-49}$$

将上两式代入抛物线方程 $y^2=2fx$，得到

$$y_n+y_{n+1}=2\sqrt{f\ (x_n+x_{n+1})} \tag{12.4-50}$$

又由方程组：

$$\begin{aligned} y_n&=k_nx_n+b_n \\ y_{n+1}&=k_{n+1}x_{n+1}+b_{n+1} \end{aligned} \tag{12.4-51}$$

得到

$$\frac{y_{n+1}-y_n}{x_{n+1}-x_n}=k_n \tag{12.4-52}$$

联立方程式（12.4-47）、式（12.4-50）、式（12.4-52），得到

$$\frac{y_{n+1}-y_n}{x_{n+1}-x_n}=\frac{2f}{y_{n+1}+y_n} \tag{12.4-53}$$

根据方程式（12.4-51）和上式组成的方程组：

$$\begin{aligned} y_n+y_{n+1}&=2\sqrt{f\ (x_n+x_{n+1})} \\ \frac{y_{n+1}-y_n}{x_{n+1}-x_n}&=\frac{2f}{y_{n+1}+y_n} \end{aligned} \tag{12.4-54}$$

以及方程组式（12.4-51）及初始值，就可以递推得出各个点的坐标以及各条直线的斜率和截距。初始值是根据直线 l_0 得出的，为

$k_0=1$，$x_{-1}=\frac{1}{2}\ (f-a)$，$x_1=\frac{1}{2}\ (f+a)$，还需要确定 y_{-1}，y_1，要计算出它们很容易，由 $k_0=1$，得

$$y_1-y_{-1}=x_1-x_{-1}=a \tag{12.4-55}$$

又由于点 $\left(\frac{f}{2},\ 0\right)$ 是 $(x_{-1},\ y_{-1})$ 和 $(x_1,\ y_1)$ 的中点，且在抛物线上，所以，

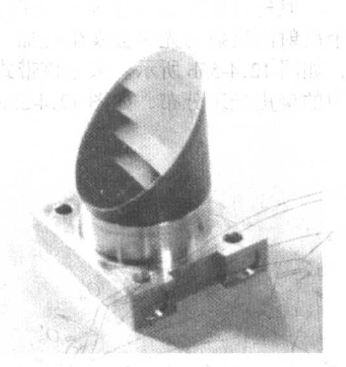
$$\left(\frac{y_{-1}+y_1}{2}\right)^2=2f\times\frac{f}{2}=f^2 \tag{12.4-56}$$

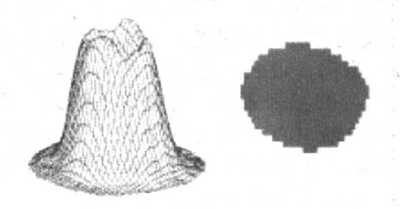
联立上两式，可得：$y_{-1}=\frac{1}{2}(2f-a)$，$y_1=\frac{1}{2}(2f+a)$。这样根据方程组式（12.4-51）和式（12.4-54）以及上述初始值，就可以递推得出各个点的坐标以及各条直线的斜率和截距。

根据以上原理所设计的带式积分镜及其变换效果如图12.4-51所示。图中a为采用回转型高精车机床加工出来的实物照片，图中b为TLF6000t激光器在激光输出为6 000 W时的圆形光束分布图，经带式积分镜变换后所测量的光束强度分布如图中c所示。从图12.4-51可以看出，在焦点附近，经带式积分镜变换后，可以将圆形光束变换为矩形分布，矩形内光束强度分布较均匀，但是该积分镜的缺点就是只能获得一个方向的匀束效果。

③ 波导匀光器。为了获得矩形均匀光斑，可以采用矩形截面的波导匀光器。图12.4-52所示为波导匀光器原理图和实物照片。激光被聚焦后入射到由四个长而窄的矩形反射镜组成的矩形光管中，激光经过在反射镜上的多次反射后，将在输出端形成近似均匀的矩形光强分布的光斑。对任何模式的激光光束，均能获得比较好的匀光效果。匀光效果主要与入射光束的聚焦角度或 f 数有关，角度越大，光束直径就越大，获得的矩形光斑就越平整。获得平整光强分布的深度与聚焦光学系统相关。实际应用中在匀光器出口端10～20 mm均能获得比较理想的平整的光强分布。波导匀光




(a) 带式积分镜实物图


(b) 原始激光光束分布



(c) 变换后激光光束分布

图 12.4-51　带式积分镜变换结果

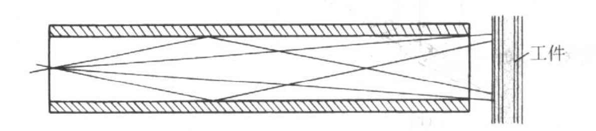
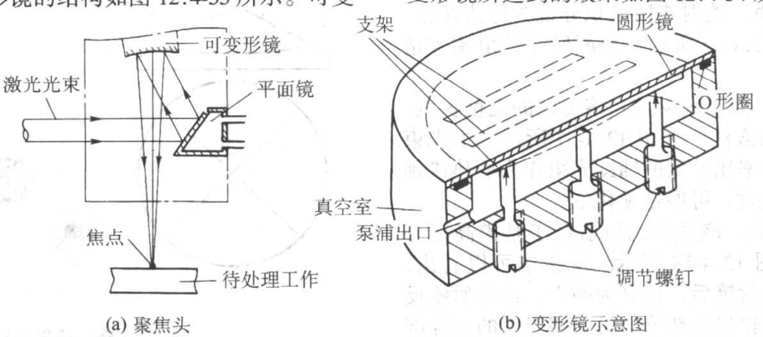


图 12.4-52　波导匀光器原理和实物照片

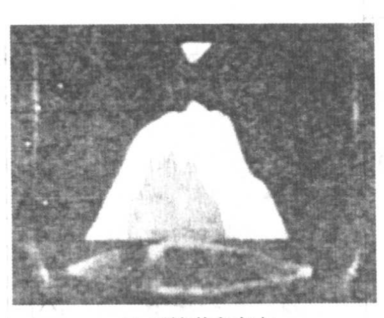
器对激光能量的吸收大约 10%左右，这就需要对匀光器进行冷却。该匀光器的缺点就是所获得的矩形光斑的光流密度比较低，这将会使得激光熔覆的速度降低。

④ 可变形镜。可变形镜的结构如图 12.4-53 所示。可变形部分为一个薄的圆形镜，其厚度根据所要求的变形大小可在 0.8～1.5 mm 之间改变。薄圆形镜放置在由 O 形圈密封的真空室上。在外界大气压力的作用下，薄圆形镜发生变形，呈抛物面。为了在聚焦位置得到能量分布均匀的线性聚焦，5 个并行的支撑架放置在真空室中，每个支撑架由三个螺钉来独立调节。这些支撑架连接在圆形镜的背面，通过调节螺钉而使反射面发生所需要的形变。特别是对于基模高斯光束，中心强度分布最大，通过调节中心的螺钉，就可以使得中心光束发生发散，降低光强，达到匀光的目的。采用该可变形镜所达到的效果如图 12.4-54 所示。



(a) 聚焦头　(b) 变形镜示意图

图 12.4-53　可变形镜的结构示意图


(a) 原始激光光束

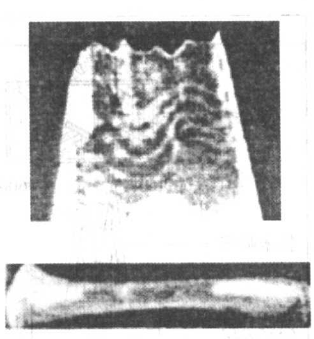

(b) 变换后激光光束

图 12.4-54　采用可变形镜所达到的匀光效果

用该可变形镜，几乎对任何激光光束都可以有比较好的匀光作用，但是对于太大或太小直径的激光光束变化比较困难。另外该类型可变形镜的结构限制了只能通过往反射面吹气体来冷却，当激光能量比较大时，冷却效果比较差。

⑤ 带式可调反射镜。为了消除可变形镜的缺点，出现了另一种改进型的可变形镜，称为带式可调反射镜，其原理如图 12.4-55 所示。从图可以看出，其原理与前面所介绍的带式积分镜类似，只不过带式积分镜的反射面是固定的，而

带式可调反射镜的反射面可以调节。如图所示，带式反射面使得入射光束光轴 $\alpha\alpha'$ 镜反射后与出射光束光轴 $\alpha'\alpha''$ 呈直角，其线性聚焦在（u，v）方向，带式反射镜面的可旋转方向由（$O_1O'_1$）到（$O_4O'_4$）的轴来表示。另外这些带式反射镜面的倾斜方向相对于光轴中心 α' 呈对称分布。当反射镜面处于平行状态，在（u，v）方向各个反射面反射的光束不发生叠加，光束分布与原始激光光束相同，如图 12.4-55a 所示。但是当反射镜面倾斜一定的角度，在（u，v）方向各个反射面反射的光束会发生叠加，从而改变光束的强度分布，如图 12.4-55b 所示。采用该带式可调反射镜可获得比较均匀的聚焦光斑分布，如图 12.4-55c 所示。

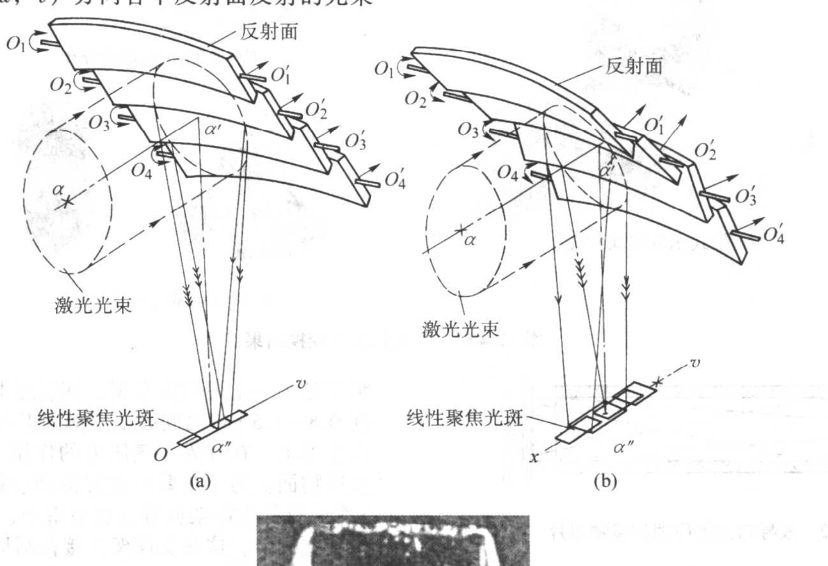


图 12.4-55　带式可调反射镜原理及其效果

⑥ 透射式棱锥积分镜。透射式棱锥积分镜为等边棱锥，产生正方形光斑，如图 12.4-56 所示。光斑尺寸可由调节透镜位置而发生改变。

⑦ 双光束处理系统。为了减少激光熔覆区的温度梯度，防止开裂，可采用双光束方法，如图 12.4-57 所示。主光束起处理加热的作用，而功率比较低的辅助光束作为后热或预热。当双光束的功率相同时，可展宽硬化带。

⑧ 分光反向组合系统。该系统比较适合于基模高斯分布的激光，其光束图如图 12.4-58 所示。从图中可以看出，激光光束经过一个楔形反射镜后，被分为两束，经反射镜反射后，光束中心部分光强较强的部分与另一路光束的边缘部分重合叠加，这样光束的中心部分和边缘部分相互补偿，可获得比较均匀的光束分布。

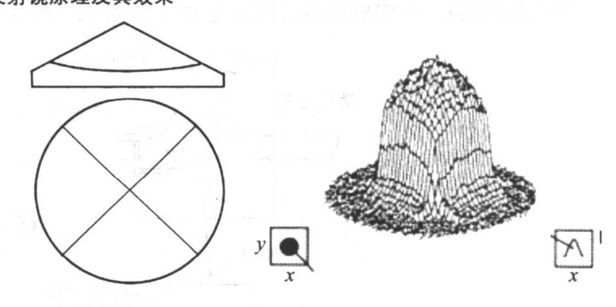
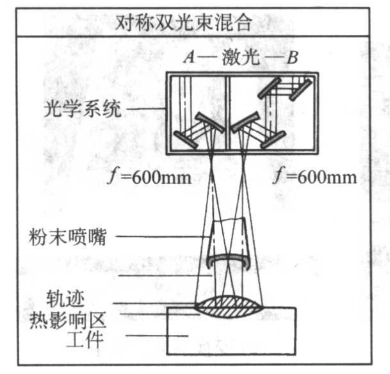
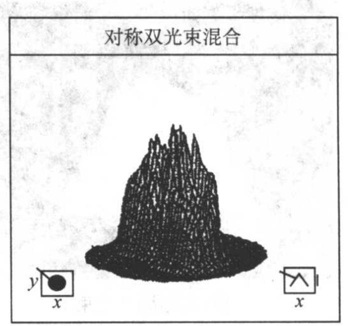


图 12.4-56　透射式棱锥积分镜

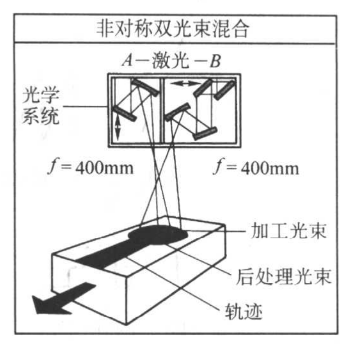


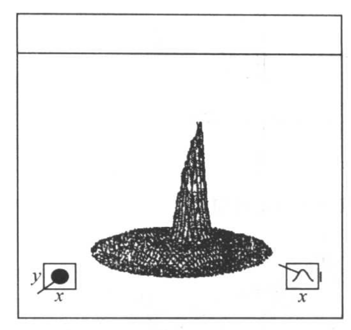


(a) 对称分布光束双聚焦系统

图 12.4-57　对光束处理系统应用于激光熔覆







(b) 非对称分布光束双聚焦系统

续图 12.4-57

⑨ 对偶反射匀束系统。该系统利用一组对偶的反射镜，将高斯光束的四边部分折返并反向组合到中心部分，以得到近似均匀分布的矩形光束。中央部分还要加一个 π/4 波片以消除干涉条纹。图 12.4-59 为对偶反射匀束系统的示意图。

⑩ 球面-圆锥面透镜。球面-圆锥面透镜如图 12.4-60 所示。该透镜首先由英国剑桥焊接研究所研制成功。其环状

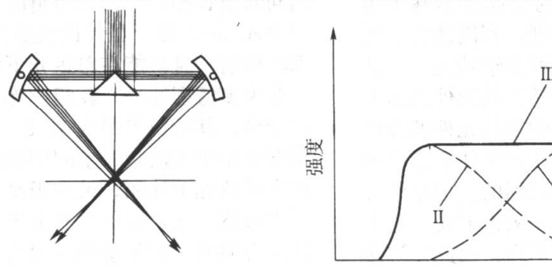


图 12.4-58　分光反向组合系统及其光束变换效果

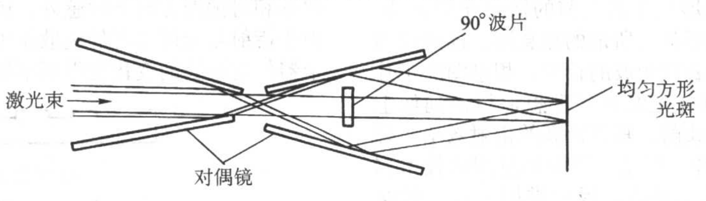


图 12.4-59　对偶反射匀束系统

焦线平面的焦距为 200 mm，在 2 kW 快轴流激光器上作了热处理试验，在离透镜 175 mm 平面上得到深度均匀的硬化带。由于 ZnSe 晶体可以用金刚石刀车削，可以制成回转体三棱镜，能将实心光束转换成环状光束，也可将环状光束转换为实心光束，若再与一个薄透镜组合使用，可以起到球面-圆锥面透镜相同的作用，如图 12.4-61 所示。另外使用一个车削成的回转梯形棱镜，如图 12.4-62 所示，也可以起到使光束均匀化的作用。

⑪ 复杂曲面镜。随着金刚石超精加工的发展，通过编程可以制作形状复杂的曲面镜以达到光束密度的再分布。图 12.4-63 为英国 Ferranti 公司的复杂曲面镜系统，可将 1 kW 的直径为 10 mm 的基模高斯激光束变成均匀光束。

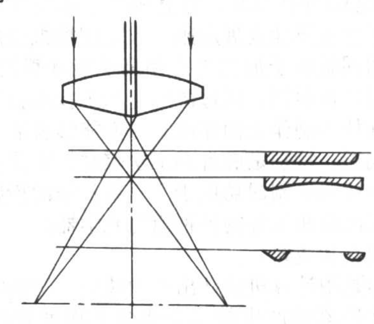
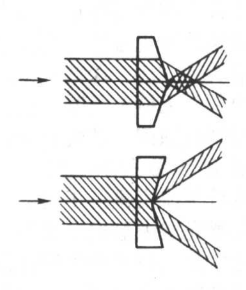
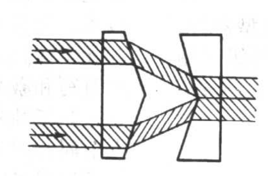


图 12.4-60　球面－圆锥面透镜





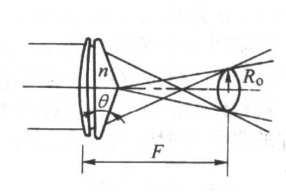


图 12.4-61　回转体三棱镜转换激光示意图



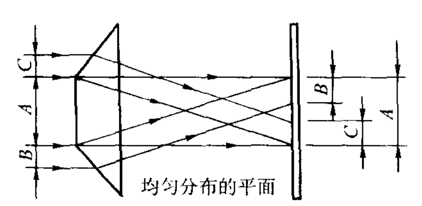


图 12.4-62　回转体梯形棱镜

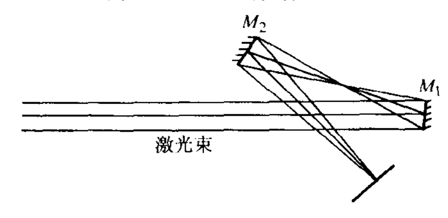


图 12.4-63　Ferranti 公司的复杂曲面镜

⑫ 衍射光学元件

a）衍射光学原理。以上对激光光束的变换都是基于传统光学原理，即基于光束的折射和反射原理，利用透镜、反射镜、棱镜等诸元件来进行设计并实现各种光学功能。自从全息术出现以后，以衍射原理为基础的光学及其元件迅速发展，特别是计算全息的出现，使得衍射光学及其元件的设计有了变革性的发展。采用计算全息可以设计产生任意形状的光波波前元件，这是以前任何方法都不能做到的。但是计算全息和光学全息一样，一般都使用离轴的一级衍射光，这不仅限制了视场，而且光的利用效率一般都不高，因此在许多实际问题中的应用受到限制。于是人们就寻找一种同轴的，能充分利用光能且产生任意形式光波波前的衍射光学元件。这种衍射光学元件的早期雏形就是所谓的相息图，即用透明物体（如玻璃）的表面起伏表征光波的相位。相息图除了片基的吸收与反射损耗外，所有光波极其理想地衍射到像上去。所以它是一种同轴再现波前，具有极高的衍射效率（理论上可达 100%）的光学元件。但是，研制相息图的技术和工艺非常复杂，且精度要求也很高，因此进展一直比较缓慢。从 20 世纪 90 年代以来，计算机技术迅猛发展，半导体微电子技术工艺也迅速发展起来，人们把模拟全息术、计算全息和相息图同微电子加工工艺和高性能计算机结合起来，利用计算机设计衍射图，通过微电子加工技术直接在光学材料上利用刻蚀技术制作表面浮雕，从而能够灵活地控制波前位相和光线偏折。特别是麻省理工学院林肯实验室与铂金－埃尔莫公司等机构研制成功用于激光束扫描的衍射光学微透镜阵列和改变波面相位等的各种衍射光学器件，标志着衍射光学技术的建立和成熟。

衍射光学是用计算机设计出来的波面，用微电子工艺技术在片基表面经刻蚀产生的二个或多个深度等级的台阶分布，通过台阶的深度将光的位相分为二元或多元（如图 12.4-64c，d，e 所示），因此也把衍射光学称为二元光学。衍射光学元件乃纯位相同轴再现，具有极高的衍射效率。如图 12.4-64 所示，图 a 是一线性的位相分布，若其位相以 2π 为周期来回折回，就形成相息图，即图 b；而若每一周期以两个相位表示，即 0～π 为 0，π～2π 为 2π，即两值型器件，如图 c，假若一个周期以 4 个等级，图 d，以 8 个等级（图 e）——即为多值型器件。相位等级一般可表示为 2^n（$n=1, 2\cdots$）的形式，其相位台阶深度等级数目为 2^n。

衍射光学元件的零级衍射效率可表达为

$$\eta = \left|\mathrm{sinc}\left(\frac{\pi}{N}\right)\right|^2$$

式中 $N=2^n, n=1,2,3\cdots$。

可见，当 $n=1$，即二元型衍射元件，衍射效率 $\eta=41\%$，当 $n=2$，即四元型，$\eta=81\%$，当 $n=3$，即八元型器件，$\eta=95\%$。

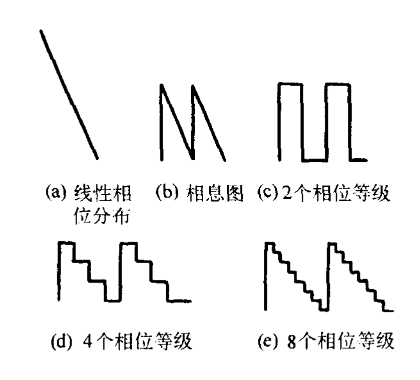


图 12.4-64　相位的二元表示

如图 12.4-65 所示，按照相位等级分等情况，二元光学器件一般可分为二值型、多值型与混合型。图中 a 为二值型器件，相位只有 0 与 π 两个相位值，表面起伏状态与空间周期同光波长相当，大多数情况下 0 与 π 的占空比不规则。例如 Damman 光栅，虽然此类器件有较高的衍射效率，但却是离轴衍射，且只能在单色光下使用，对光的偏振也敏感。图中 b 为多值型器件，其相位等级在 2π 范围内按 $N=2^n$ 的形式划分，其相位等级为 4、8、16……。这类器件的表面台阶深度为小于光波长，空间周期却可以大于光波长。因而可以在准单色光下使用，具有极高的同轴衍射效率，对偏振方向也不敏感。混合型器件是由多值型器件与传统的折射光学元件组合而成。即片基的一面为多值型器件，而另一面为折射光学器件，如图中 c 所示。这种器件除了有极高的同轴衍射效率和对偏振方向不敏感外，还可以在宽带光下使用。这是由于衍射与折射二者的色散作用在一定的程度互相补偿，整个器件对波长的变化变得更不敏感。

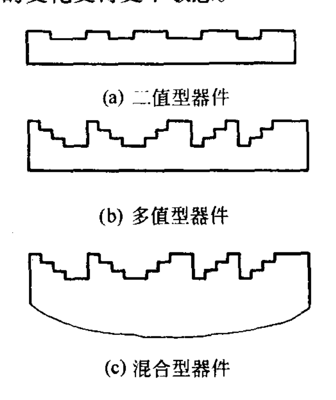


图 12.4-65　衍射光学元件的类型

b）衍射光学元件的制作。衍射光学元件的制作主要分为两类：掩模蚀刻和无掩模直写。掩模蚀刻是通过均匀曝光的光学制版技术，将掩模上的图案印到衬底感光层中，然后通过化学腐蚀或反应离子蚀刻将二维图案变换成衬底上的三维结构。制作过程中首先需要制作单个或多个预先设计的二元掩模。制作二元掩模的常规方法是利用半导体微电子加工技术。掩模蚀刻包括两种方法：深紫外逐级缩减式制版蚀刻和光学接触式制版蚀刻。无掩模蚀刻也包括两种方法：电子束直写和激光束直写制版蚀刻。常规的方法一般采用光学接触式制版蚀刻，如图 12.4-66 所示。其方法为：在片基上镀上金属和感光层，然后将掩模覆盖于其上，曝光后经烘烤后处理和湿显影法，在感光层中形成二维衍射图，再通过多步的反应离子蚀刻或化学蚀刻技术产生符合设计要求的表面台阶起伏。最后除去感光层和金属镀层，在片基上形成所需的三维结构。这一过程对 n 个掩模要重复作 n 次，并且每次掩模的位置都要求严格地定位与对准，最终才能产生出符合要



求的具有 N 个相位阶次二元光学器件。二元光学器件的应用是十分广泛的，因为它具有如下优点：可大量复制，可集多种功能于一身，可产生任意形状的波面元件，可充分利用光能，可提供价廉物美的器件等。目前人们开发出的具体应用有以下几种：光束整形元件、无像差畸变的扩束器、激光聚焦校正器、激光束灵巧扫描器、抗反射的衍射元件、导模共振滤波器、光学互连元件等，取得了满意的效果。

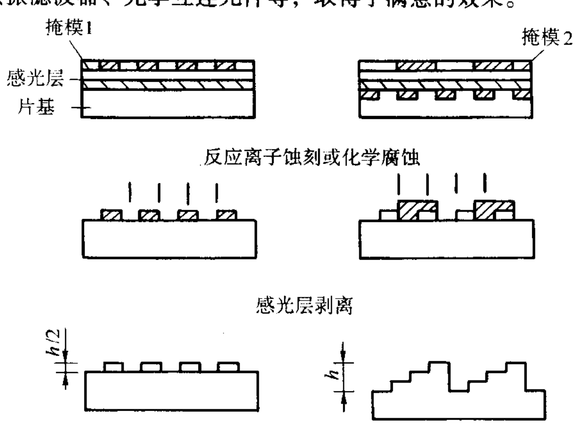


图 12.4-66 衍射光学元件的光学接触式制作方法

c）衍射光学元件的设计。衍射光学元件的设计问题类似光学变换系统中的相位恢复问题：已知变换系统中输出平面上光场振幅和输出平面上光场分布，怎样计算输入平面上即衍射光学元件上的光波场的相位分布，使得光学系统正确地调制入射波场，高精度地给出预期输出的光波场。1971 年 Gerchberg 和 Saxton 提出了一种有实际意义的算法，通常称为 G-S 算法，即由已知像平面和衍射平面上的强度分布来计算相位值；后来 Misell，Boucher 和 Fienup 等人相继提出了各种修正的 G-S 算法以及各种更加有效地加速收敛的算法，使得算法收敛速度更快；1974 年，Olof Bryngdahl 提出了一种基于能量守恒原理的设计方法——追迹法，该方法假设输入面和输出面上各点一一对应，两个面上的总能量相等。这样经过计算就可求出输入面上的位相分布；1981 年，杨国桢和顾本源等人应用光学一般变换理论，提出了 Y-G 算法；1983 年 Kikpatrick 等将退火思想引入组合优化领域，通过对固体退火过程的模拟，提出了模拟退火算法。除了以上这些设计方法外，还有一些其他的设计方法，如直接二元搜索法、遗传算法等。下面介绍 G-S 算法和追迹法来说明衍射光学元件的设计。

ⓐ G-S 算法。G-S 算法是基于傅里叶变换的，先假设一位相分布，与待变换激光光束的振幅分布一起作为输入光场的复振幅分布，对其作傅里叶变换，得到频域的分布函数，对其加以限制，再作逆傅里叶变换，又得到空域的分布函数，对此函数再加以限制，又作傅里叶变换，重复以上步骤，直到满足条件为止，即可得到所要求的位相分布。其算法流程图如图 12.4-67 所示。其中 $A_1(X_1)$ 表示待变换激光光束的振幅分布，$A_2(X_2)$ 表示所要求设计的振幅分布，SAE 表示振幅误差和，当 SAE 小于预设的精度 ε 时，得到所设计的结果。

ⓑ 追迹法。追迹法是基于能量守恒原理的设计衍射光学元件的方法。该方法假设激光光束横截面上各点和变换后所需要设计的光场分布面上的各点一一对应，那么这两个面上的总能量相等。如图 12.4-68 所示，XO_1Y 为激光光束横截面，作为输入面，UO_2V 为变换后需要设计的光场分布面，作为输出面，有效区域分别为 Σ_1 和 Σ_2，两个面相距为 $O_1O_2=d$。已知激光光束横截面光强分布为 $P_i(x,y)$，所需设计的光场分布为 $P_o(x,y)$。由追迹法假设（x，y）和（u，v）一一对应，有

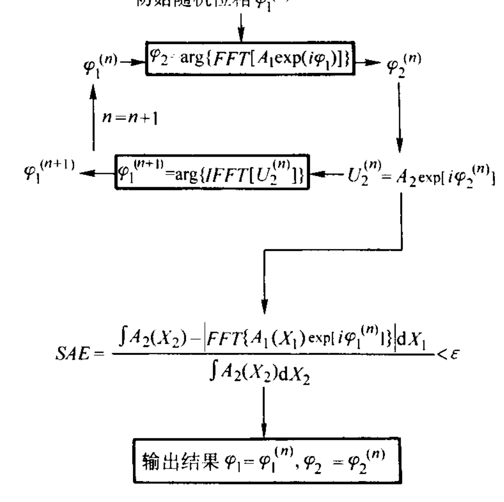


图 12.4-67 衍射光学元件 G-S 算法流程图

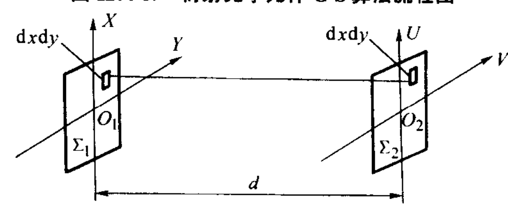


图 12.4-68 追迹示意图

$$\begin{cases} u=h(x,y) \\ v=g(x,y) \end{cases} \tag{12.4-57}$$

由于待变换的激光光束场分布和需要变换的输出光场结构通常都是可分离变量，则：

$$\begin{cases} u=h(x) \\ v=g(y) \end{cases} \tag{12.4-58}$$

由追迹法的各部分能量守恒，可以具体求出 $h(x)$，$g(y)$。将位相分布为 $k\phi(x,y)$ 的衍射光学元件放置在激光光场中，则其复振幅透过率函数为

$$t(x,y)=\exp[ik\varphi(x,y)]=\exp[ik\varphi(x)]\exp[ik\varphi(y)] \tag{12.4-59}$$

其中 $k=2\pi/\lambda$。再根据 $\phi(x,y)$ 的偏导数等于相应的方向余弦，由图 12.4-68 有

$$\begin{aligned} \frac{\partial\phi(x,y)}{\partial x}&=\frac{\partial\phi(x)}{\partial x}=\frac{x-u}{d} \\ \frac{\partial\phi(x,y)}{\partial y}&=\frac{\partial\phi(y)}{\partial y}=\frac{y-v}{d} \end{aligned} \tag{12.4-60}$$

则

$$\begin{aligned} \phi(x,y)&=\int_0^x\frac{\partial\phi(x,y)}{\partial x}\mathrm{d}x+\int_0^y\frac{\partial\phi(x,y)}{\partial y}\mathrm{d}x \\ &=\int_0^x\frac{x-u}{d}\mathrm{d}x+\int_0^y\frac{y-v}{d}\mathrm{d}y \\ &=\int_0^x\frac{x-h(x)}{d}\mathrm{d}x+\int_0^y\frac{y-g(y)}{d}\mathrm{d}y \end{aligned} \tag{12.4-61}$$

由上式可求得衍射光学元件的位相分布函数 $k\phi(x,y)$。由于在 G-S 算法中，初始位相的选择是随意的，衍射基础的衍射光学元件会出现局部偏差大的缺点。为了弥补 G-S 算法的缺点，可以用追迹法设计出的元件位相作为初始位相，并结合振幅自由度的概念，可得到一种改进的 G-S 算法。该改进的算法可以加快收敛速度，并改善设计结果。另外为了设计大尺寸的衍射光学元件，还需要对边缘位相进行校正，才能得到较为理想的结果。

d）衍射光学元件设计与应用实例。下面举例说明一种

实际应用中的衍射光学元件的设计和应用效果。该衍射光学元件将基模高斯分布的激光光束变换为适合激光淬火要求的二次抛物形波面光束分布。

基模高斯分布作为输入面 Σ_1，其光强分布为：$I_{in}(r)=\exp(-2r^2/\omega^2)$，待设计的二次抛物型波面光场分布为输出面 Σ_2，其光强分布为：$I_{out}(R)=I_{out0}(1+\alpha R^2)$，设输入、输出信号窗口的大小为 $\phi_{in}=2r_0=\phi_{out}=2R_0$，那么

$$I_{out}(R_0)=1.2I_{out}(0)=1.2I_{out0} \quad (12.4\text{-}62)$$

满足 $$I_{out}(R_0)=I_{out0}(1+\alpha R_0^2)=1.2I_{out0} \quad (12.4\text{-}63)$$

所以 $$I_{out}(R)=I_{out0}(1+\frac{R^2}{5R_0^2}) \quad (12.4\text{-}64)$$

由追迹法可知，在输入、输出信号窗口内应满足能量守恒

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{r_0} e^{-2\frac{r^2}{\omega^2}} r\mathrm{d}r = \int_0^{2\pi}\int_0^{R_0} I_{out0}(1+\frac{R^2}{5R_0^2})R\mathrm{d}R \quad (12.4\text{-}65)$$

计算可得

$$I_{out0}=5\omega_2(1-\exp(-2\frac{r_0^2}{\omega_0}))/11R_0^2 \quad (12.4\text{-}66)$$

从方程式（12.4-65）可解出 $R(r)$。

假定整形元件距输出面为 d，整形元件的相函数为 $\varphi(r)$，那么存在以下方程

$$\partial\varphi(r)/\partial r=(r-R)/d \quad (12.4\text{-}67)$$

通过求解上式，可得到由追迹法所得到的衍射光学元件的相函数 $\varphi(r)$：

$$\varphi(r)=\int_0^r \frac{r-R(r)}{d}\mathrm{d}r \quad (12.4\text{-}68)$$

将该位相作为 G－S 迭代算法的初始位相值，最后得到输出面上的光强分布：

$$I_{out}(m,n)=|FFT\{u(x,y)\}|^2 \quad (12.4\text{-}69)$$

其中 $u(x,y)=\exp(-\frac{x2+y2}{\omega2})\exp[y\phi(x,y)]$，那么 $\phi(x,y)$ 为最终得到的衍射光学元件的位相函数。

图 12.4-69 所示为所设计的衍射光学元件的相位分布，而图 12.4-70 为将基模高斯光束经过所设计的衍射光学元件变换后所得到的 x 和 y 轴的光强分布情况，可见和设计初衷比较吻合。

理论上采用衍射光学元件可以对任何激光光束进行所需要的光束强度分布的变换，而且可以在金属反射镜或玻璃透镜表面采用蚀刻技术获得所需要的相位分布的衍射效应，非常方便。但是该方法制作难度大，工艺要求高，而且对激光光束的对准要求也比较严，只用在一些特殊要求的光学变换中。

2）扫描式光学变换方法　所谓扫描式方法是用机械方法使得激光光斑快速运动，从而将点光源拉宽成线光源，并配合工件在与运动方向相垂直的方向内移动，而得到一个宽的均匀的硬化带，如图 12.4-71 所示。光斑的扫描频率不能太低，否则一个点上的温度波动太大，影响熔覆层质量。扫描频率越高越好，但是频率过高也没有必要。扫描式光学变换方法主要分为三种，下面分别进行介绍。

① 旋转多面镜。如图 12.4-72 所示，将经聚焦镜聚焦后收敛的激光光束入射在倾斜 45°的多面反射镜上，光束被反射后，随着反射镜的旋转，将在工件上形成一条光斑线。调节与工件的距离便可调节光斑线的长度，从而调节激光熔覆的面积。旋转多面镜的扫描频率可达到 1 000 Hz，线光斑的功率密度可达到 10^3 kW/cm^2 以上，是波导匀光器所能达到的 3 倍，因而其处理速度比较高。其缺点是为防止各个反射面不一致所带来的光斑位置的波动，扫描频率比较高，这会降低运动部件的寿命。

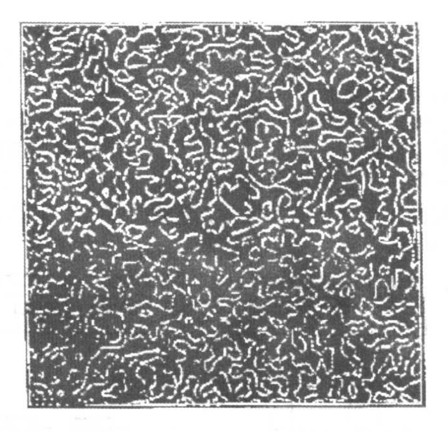


图 12.4-69　衍射光学元件的相位分布

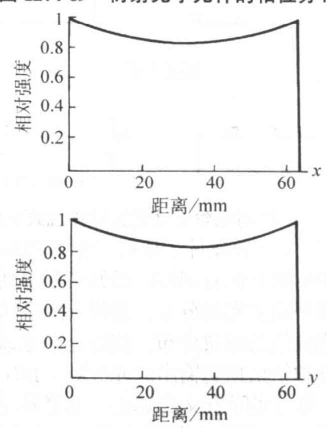


图 12.4-70　所获得的光强分布

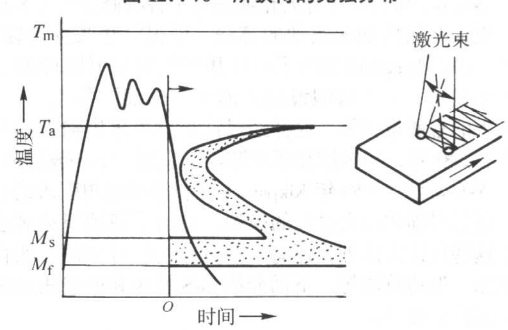


图 12.4-71　采用机械运动的方法来实现激光表面处理示意图

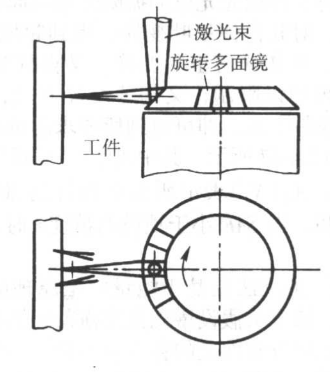


图 12.4-72　旋转多面镜工作原理图

② 振镜。对激光光束进行一维或两维扫描的另一种方法是采用振镜。图 12.4-73 所示为振镜工作原理图。激光光束经过两个反射镜反射后入射在工件上。反射镜 M1 和 M2 通过电磁驱动可发生旋转，称为振镜。振镜 M1 振动方向沿垂直纸面方向，使得工件表面激光光束沿 y 轴方向扫描，



而振镜 M2 的振动方向平行于纸面，与振镜 M1 的振动方向相垂直，使得激光光束沿 x 轴方向扫描。这样就在工件表面形成面扫描。通过调节振镜与工件的距离就可调节激光熔覆的范围。该方法可以获得大面积和高速度的扫描，缺点是扫描振镜一般针对 YAG 激光，对 CO_2 激光，其反射镜为金属反射镜，质量大，不容易实现快速扫描，另外扫描振镜的价格也比较昂贵。

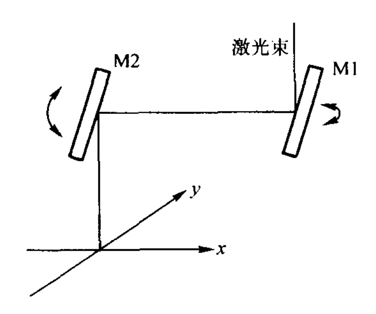


图 12.4-73 振镜工作原理图

③ 旋转三棱镜。如图 12.4-74 为旋转三棱镜示意图。三棱镜将激光光束进行分束，形成相对中心点对称的两个光斑，通过旋转三棱镜，可以获得环状光斑，特别适合于对环形零件进行表面处理。

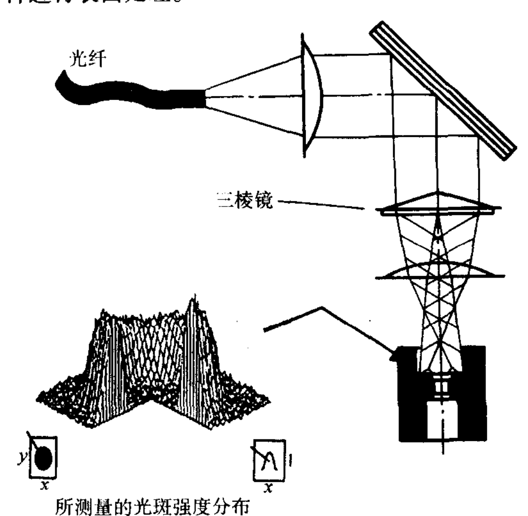


图 12.4-74 旋转三棱镜及其所形成的环形光斑

(5) 激光的光学传输系统

在激光加工中常常需要将激光光束导引到一定的加工位置，实现这个目的的光学系统称为光学传输系统。在激光熔覆中所使用的大功率激光器主要有 CO_2 激光器、YAG 固体激光器和大功率半导体激光器。由于波长的不相同，其传输系统也不相同。对于 CO_2 激光器，其波长为 10.6 μm，很难用光纤来进行传输，通常采用金属反射镜组成的镜组来进行传输，而 YAG 固体激光器和大功率半导体激光器的波长在近红外波段，可以采用光纤来进行传输。下面对这两种传输系统分别进行介绍。

1) 大功率 CO_2 激光的镜组传输系统

① 光束传输理论。镜组光学传输系统是将大功率激光光束在一定口径大小范围内传导到所加工的位置。由于不同的激光器所发出的原始激光束的发散角是不一样的，当光束的发散角比较大时，光束直径沿传输路径迅速扩大。显然，对于口径一定的光学传输系统，这样的原始激光束是不能直接用来传输的，应对其进行光学变换，降低其发散角。另外，当加工范围很大时，必须考虑多模激光束在不同加工位置处聚焦的焦点偏移和其大小的变化，同样也需要进行光学变换。

采用倒置光学望远镜可以对激光束进行光束变换，降低光束传输的发散角，并将激光束束腰位置变换到加工位置的中心。对小功率激光束，传统的倒置望远镜的前后镜一般是正透镜，但对大功率激光束，由于需要良好的冷却，一般采用铜反射镜，而且倒置望远镜的前镜不应采用凹面镜，因为倒置望远镜前镜的焦距比较短，聚焦焦斑比较小，在大功率情况下，容易引起人身安全事故，还会引起空气击穿，造成光束畸变，光束质量变差；因此对大功率激光束，倒置望远镜的前镜采用凸面镜，后镜采用凹面镜。在分析光束的变换时，将凸面镜等效为负透镜，凹面镜等效为正透镜，如图 12.4-75 所示。

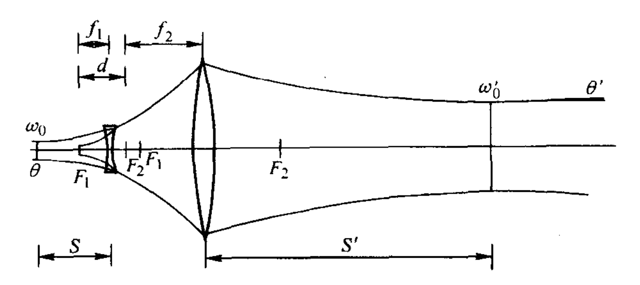


图 12.4-75 采用倒置望远镜实现激光束变换示意图

设束腰为 ω_0 的多模激光束的等效束腰为 ω_{00}，根据高斯激光束透镜聚焦公式，并考虑到在一般情况下，d，f_1 较小，且当 S 接近前镜后焦点时（为了减小导光系统的口径，应在原始激光束的束腰附近进行变换）有 $S-f_1 \ll \frac{\pi\omega_{00}^2}{\lambda}$，经简化得到

$$\frac{\theta}{\theta'}=\frac{\omega'_0}{\omega_0}=\frac{f_2}{f_1} \tag{12.4-70}$$

$$S'=\left(1+\frac{df_2\pi^2\omega_0^4}{\lambda^2 f_1^4 M^4}\right)f_2 \tag{12.4-71}$$

图 12.4-76 为 TLC105 激光加工机原始激光束与采用倒置望远镜变换系统变换后激光束传输的比较。从图中可以看出，使用望远镜后，光束发散角降低，光束束径变化缓慢，束腰在加工范围的中心，这有利于提高加工质量。

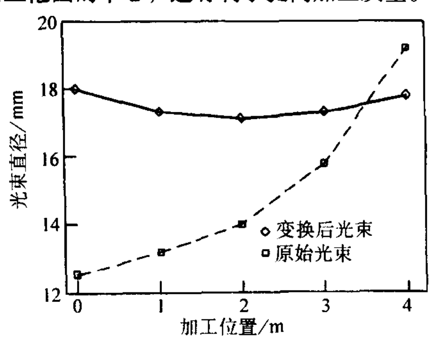


图 12.4-76 采用望远镜变换系统后光束传输与原始激光束的比较

采用倒置望远镜可以将原始激光束进行光束变换，光束发散角的降低由式（12.4-70）决定，当选取 $f_2>f_1$ 时便可降低光束的发散角；变换距离由式（12.4-71）决定，通过调节 d 的大小，便可调节光束变换后的束腰位置，d 越大，光束束腰位置离开望远镜的距离也越远。从式（12.4-70）可以看出，M^2 不影响望远镜变换系统对光束的发散角的变换，而从式（12.4-71）知道，望远镜对光束束腰位置的变换距离同 M^2 值的平方成反比关系。因此，光束质量越差的激光束越不容易被变换，再进行激光熔覆时，其加工范围也不可能很大。

② 传输系统中光束质量对聚焦的影响。多模高斯光束的透镜聚焦公式为

$$\omega'_0=\frac{\lambda f M^2}{\pi\omega_0} \qquad (12.4\text{-}72)$$

由上式可知，对于相同束腰大小的激光束，聚焦焦点半径与 M^2 值成正比。图12.4-77所示为透镜聚焦时不同 M^2 值的激光束与聚焦焦点大小的关系。可见对于激光焊接与切割，为了获得高的聚焦能量密度，要求焦点尽量小，因此光束质量 M^2 值小的更易获得高的能量密度。将式（12.4-72）改写成

$$f=\frac{\pi\omega_0\omega'_0}{\lambda M^2} \qquad (12.4\text{-}73)$$

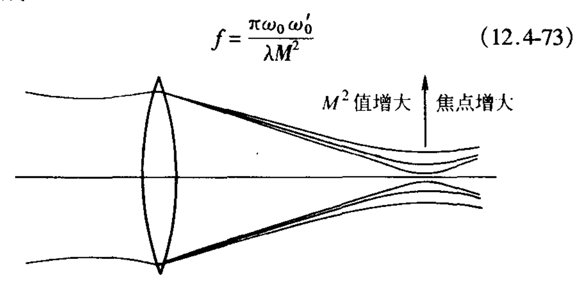


图12.4-77　不同 M^2 值的激光束与聚焦焦点大小的关系

从上式可以看出，聚焦镜的焦距和光束质量因子 M^2 成反比，即光束质量因子越小的激光束，其聚焦镜的焦距可以很长，反之必须减小聚焦镜的焦距。从图12.4-78可以看出，随着 M^2 值的增加，为了获得相同大小的焦点，透镜焦距减小，聚焦焦点向透镜方向靠拢，这将带来两个问题：一是短焦距的聚焦镜不易制造，并且像差也比较大；二是加工时的飞溅容易污染聚焦镜。另外从图12.4-78还可以看出，当 M^2 值增大时，聚焦的焦深也变小了，这对激光熔覆是不利的。

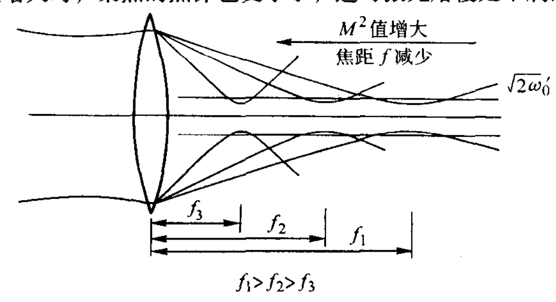


图12.4-78　为获得相同大小的焦点，不同 M^2 值的激光束与聚焦镜焦距的关系

③ 传输系统中焦点位置和大小的变化。由基模高斯光束的透镜聚焦公式可得到多模激光光束透镜聚焦公式：

$$\omega'^2_0=\frac{\lambda^2 f^2 M^4\omega_0^2}{\lambda^2 M^4(s-f)^2+\pi^2\omega_0^4} \qquad (12.4\text{-}74)$$

$$s'=f+\frac{\lambda^2 f^2 M^4(s-f)}{\lambda^2 M^4(s-f)^2+\pi^2\omega_0^4} \qquad (12.4\text{-}75)$$

同束腰位置在透镜前焦点处相比较得

$$\delta\omega=\lambda f M^2\omega_0\left(\sqrt{\frac{1}{\lambda^2 M^4(s-f)^2+\pi^2\omega_0^4}}-\frac{1}{\pi\omega_0^2}\right) \qquad (12.4\text{-}76)$$

$$\delta s=\frac{\lambda^2 f^2 M^4(s-f)}{\lambda^2 M^4(s-f)^2+\pi^2\omega_0^4} \qquad (12.4\text{-}77)$$

式中，$\delta\omega$ 为束腰在不同的位置与在透镜前焦点处焦斑大小的差值；δs 为束腰在不同的位置与在透镜前焦点处焦点位置的差值。

光束聚焦时，光斑大小、焦点偏移与 M^2 值和加工距离的关系分别见图12.4-79和图12.4-80所示。

从以上两图可以看出，不同的 M^2 值的激光束在大范围激光加工时，在不同的位置其焦点的大小和位置是不相同的，当 M^2 值较大时，在整个加工范围内焦点的位置和大小的变化就比较大。众所周知，在激光加工中焦点的位置和大小影响了激光加工的质量，当焦点的位置和大小变化很大时，激光加工将无法采用同一参数在这个加工范围内都得到良好的加工质量。因此，在进行大范围激光熔覆时，必须要重视焦点大小和位置的变化，必要时采取一定的补偿措施。

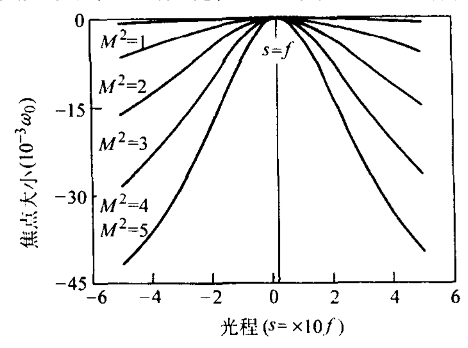


图12.4-79　不同 M^2 值的激光束在不同光程处的焦点大小

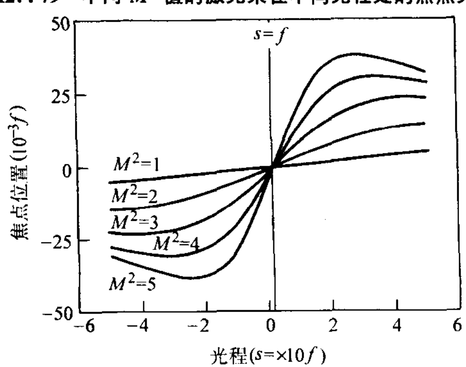


图12.4-80　不同 M^2 值的激光束在不同光程处的焦点偏移值

④ 传输系统中光束横截面强度分布的变化。对于多模激光，其光场结构可写为一系列拉盖尔－高斯光束的线性组合：

$$E=\sum C_{pl}U_{pl} \qquad (12.4\text{-}78)$$

式中，C_{pl} 为复线性叠加系数，$C_{pl}=\rho_{pl}\exp(i\psi_{pl})$，且满足：

$$\sum_{pl}|C_{pl}|^2=1 \qquad (12.4\text{-}79)$$

式中，ρ_{pl} 为实耦合系数，ψ_{pl} 为耦合位相，它将导致不同模式光束之间的耦合。

对于拉盖尔－高斯混合模激光光场的光束质量可由下式计算：

$$M^2=\sum_p\sum_l(2p+l+1)|C_{pl}|^2 \qquad (12.4\text{-}80)$$

由式（12.4-78）得多模激光束的横截面光场强度分布为

$$\begin{aligned}I&=|EE^*|\\&=\sum_{pl}(\rho_{pl}C_{pl})^2+\sum_{\substack{p\neq m\\ l\neq n}}\rho_{pl}\rho_{mn}C_{pl}C_{mn}\cos[(2(p-m)+(l-n)(\varphi_{pl}-\varphi_{mn})+(\psi_{pl}-\psi_{mn})]\end{aligned} \qquad (12.4\text{-}81)$$

由上式可知，受耦合位相 ψ_{pl} 和附加相移 φ_{pl} 的影响，其横截面强度分布沿传输方向是在变化的，这与基模高斯光束的传输规律是不相同的。尤其是激光束在介质中的传输，如光纤、晶体、大气等，受介质的干扰，各个模式之间将发生耦合，如果造成低阶模向高阶模耦合，将使光束质量变差。在激光加工中，CO_2 激光束一般作近距离的大气传输，其模式之间的耦合可以忽略不计，即 ψ_{pl}，则上式变为

$$
\begin{aligned}
I &= \sum_{pl}(\rho_{pl}C_{pl})^2 + \sum_{\substack{p\neq m\\ l\neq n}}\rho_{pl}\rho_{mn}C_{pl}C_{mn}\cos[(2(p-m)\\
&\quad +(l-n)(\varphi_{pl}-\varphi_{mn})]\\
&= \sum_{pl}(\rho_{pl}C_{pl})^2 + \sum_{\substack{p\neq m\\ l\neq n}}\rho_{pl}\rho_{mn}C_{pl}C_{mn}\cos[(2(p-m)\\
&\quad +(l-n)(\arctan(\frac{z}{Z_R})+\varphi_0)] \qquad (12.4\text{-}82)
\end{aligned}
$$

图 12.4-81 所示为采用 Laserscope UFF100 所测量的 TLF6000t 激光器所发出的混合模激光束在 5 个传输位置横截面大小及其能量分布变化状况与根据式（12.4-82）采用计算机模拟的对比结果。可见计算机模拟结果与实际测量的结果基本吻合，这说明了多模大功率 CO_2 激光光束在传输过程中光束横截面强度分布在发生变化，这对激光熔覆的影响是很大的，需要加以考虑。

测量　　X 截面　　计算

测量　　Y 截面　　计算

(a) $z=-6.5\mathrm{m}$

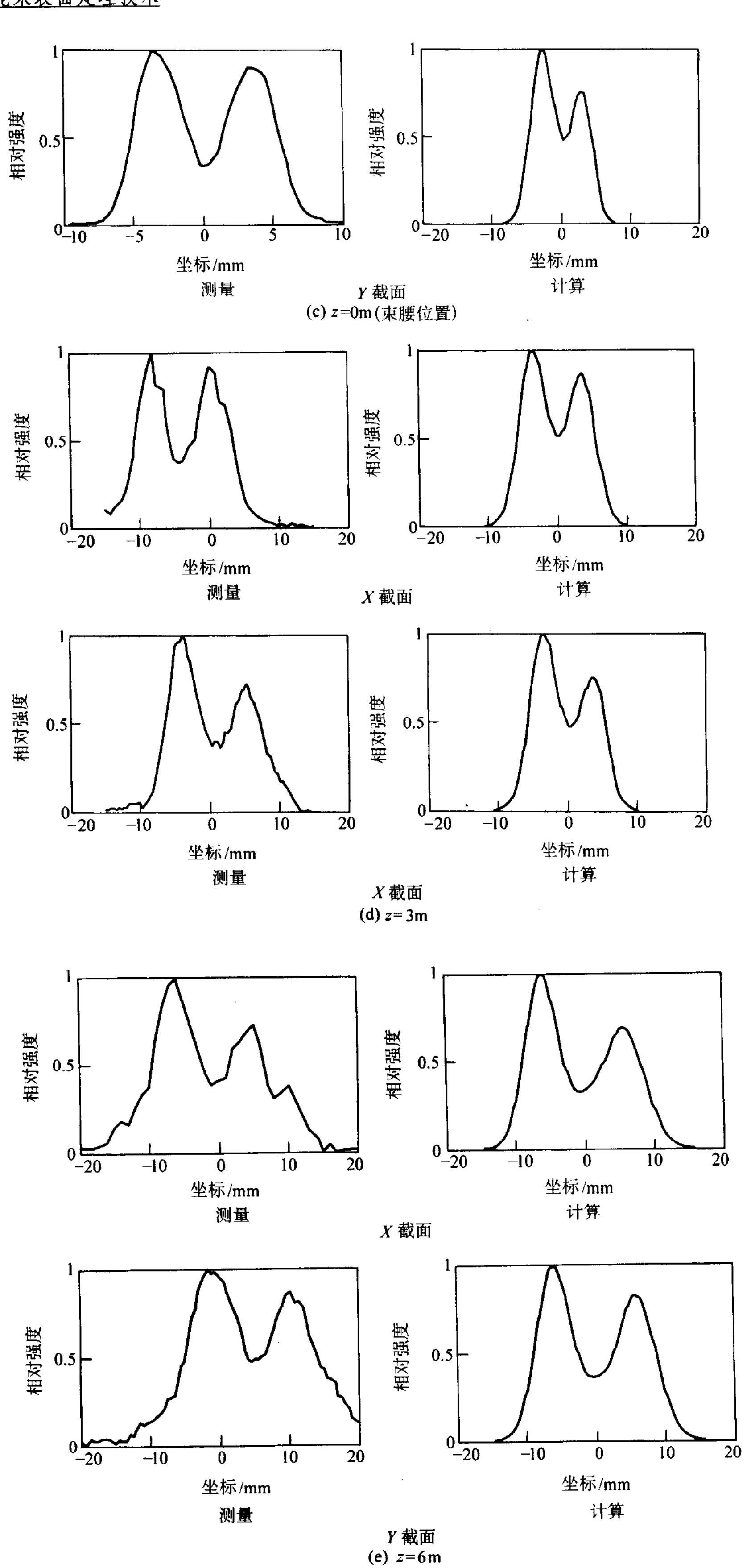
测量　　X 截面　　计算

测量　　Y 截面　　计算

(b) $z=-3\mathrm{m}$

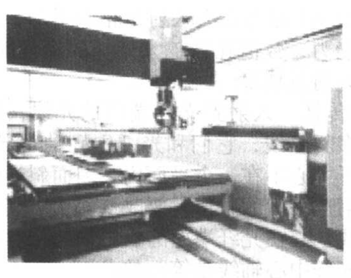
测量　　X 截面　　计算

图 12.4-81　混合模激光束在不同的传输位置横截面大小及能量分布的变化情况的实验与理论模拟的对比



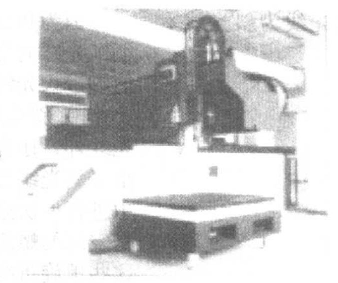
续图 12.4-81

⑤ 镜组光学传输系统的类型。在激光熔覆系统中，大功率激光光束镜组光学传输系统的类型主要有三类：龙门式、悬臂式和机器人关节臂。如图 12.4-82 所示。值得注意的是，对于大功率 CO_2 激光器，其反射镜一般使用的都是铜

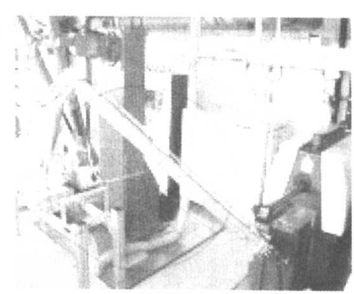




(a) 龙门式



(b) 悬臂式



(c) 机器人关节臂式

图 12.4-82　大功率激光光束镜组光学传输系统的三种类型

反射镜，由于铜反射镜要吸收激光的能量，还需要对其进行冷却。

2）光纤传输系统　镜组光学传输系统对激光传输光束质量的影响小，但是该系统比较复杂，尤其是反射镜比较多时。对于波长比较短的激光，采用光纤传输就比较简单，而且光纤对激光几乎不吸收能量，采用机器手可以很容易地实现柔性加工。所以一般对于大功率 YAG 固体激光器和大功率半导体激光器，普遍采用光纤传输方式。

① 光纤传输原理

a. 什么是光纤。光纤是约束并引导光波沿其轴线传播的介质圆柱光波导。光纤主要有两部分组成：内层介质材料称为纤芯，其折射率为 n_1；外层介质称为包层，其折射率为 n_2，$n_2 < n_1$。从原理上讲，当光在纤芯中传播时，包层并不是必须的，因为芯径的折射率 n_1 大于空气的折射率 n_0，光线可以全反射传输，如图 12.4-83 所示。之所以采用包层结构是因为包层可以减小散射损耗，而且包层可以增加光纤机械强度，防止光纤与外界接触时可能受到的损坏和污染。



图 12.4-83　光纤结构示意图

光纤的性质主要由如下因素决定。

a）纤芯半径：a。

b）数值孔径：NA，$NA = \sin\theta =（n_1^2 - n_2^2)^{1/2}$。

c）光纤传播常数：β，它是描述光纤模式的一个最主要的参量。对于导波模式，β 仅能取离散的值。从麦克斯韦方程的解所满足的边界条件的上限和下限得到：如果满足条件 $n_2 k < \beta < n_2 k$，则该模式是导波模，其中 n_1 和 n_2 分别是纤芯和包层的折射率，$k = 2\pi/\lambda$。导波模和泄漏模的分界点，则定义为所谓的截至条件 $\beta = n_2 k$。当 β 刚好小于 $n_2 k$ 时，光功率就会从纤芯中泄漏并进入包层。在短光纤中泄漏模可以携带相当多的功率，但经过几个厘米的传输以后，这类模式中的绝大多数就会消失。

b. 光纤的分类

a）按传输模式分类。根据光纤的波动理论可以知道，光纤中光是按模式传播的。如果一个模式不再约束在光纤芯中，称这个模式被截至。与截至条件相联系的一个重要参数是所谓的归一化频率 V，它的表达式为：

$$V = \frac{2\pi a}{\lambda}(n_1^2 - n_2^2)^{1/2} = \frac{2\pi a}{\lambda}NA \tag{12.4-83}$$

V 值决定了光纤可以支持的传输模数量。根据光纤中传输模式数量的多少，光纤可以分为单模光纤和多模光纤。当 $V \leqslant 2.405$ 时，光纤为单模光纤；$V \geqslant 2.405$ 时，光纤为多模光纤。

b）按纤芯折射率分类。无论是多模光纤还是单模光纤，改变纤芯材料的折射率分布，可以得到两种常用的光纤：阶跃型折射率光纤和梯度型折射率光纤。

阶跃折射率光纤（图 12.4-84a）的纤芯折射率是均匀的，在纤芯与包层的界面有一个折射率突变（阶跃）：

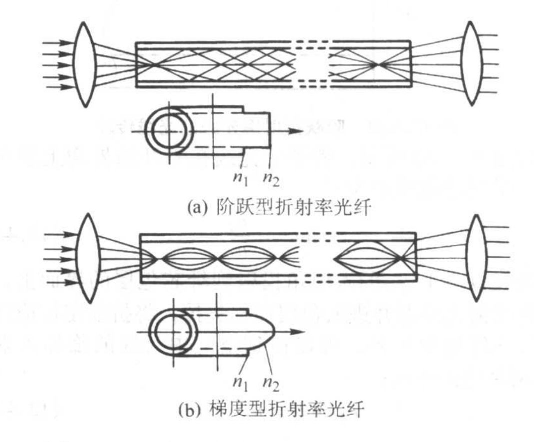
$$n(r) = \begin{cases} n_1 & (0 \leqslant r \leqslant a) \\ n_2 & (r > a) \end{cases} \tag{12.4-84}$$

其中，a 为光纤芯径。

梯度型折射率光纤的纤芯折射率作为从光纤中心向外的径向距离的函数而渐变：

$$n(r) = \begin{cases} n_1\left[1 - 2\Delta\left(\frac{1}{a}\right)^g\right]^{1/2} & (0 \leqslant r \leqslant a) \\ n_2 & (r > a) \end{cases} \tag{12.4-85}$$

式中，$\Delta = \frac{n_1^2 - n_1^2}{n_1^2 + n_1^2} \approx \frac{n_1 - n_2}{n_1}$，称为相对折射率差。$g$ 是折射率参数，$g = 2$，是平方分布的梯度折射率光纤，如图 12.4-84b 所示。与阶跃型多模光纤相比，梯度型折射率光纤减少模间色散，提高了通信带宽。



(a) 阶跃型折射率光纤

(b) 梯度型折射率光纤

图 12.4-84　阶跃型折射率光纤和阶跃型折射率光纤

另外，按照制作光纤的材料，光纤还可分为：石英光纤、卤化物玻璃光纤、有源玻璃光纤、硫属化合物玻璃光纤、塑料光纤等。

c. 光纤传输原理。对于多模光纤而言，由于光纤的纤芯直径比我们感兴趣的激光波长（1.064 μm）大得多，所以理想的阶跃折射率多模光波导中，光传播机理的直观图像很容易用简单的射线（几何）光学表述建立起来。在光纤中传输的光线分为子午光线和斜射线。在光纤中通过光学纤维中心轴的任何平面都称为子午平面，而平面内的光线就称为子午光线，子午光线有无数个。光纤中还存在着和光纤轴线既不平行也不相交的光线，它们和光纤轴线是异面直线，因此



它的全反射是在三维空间进行的，称这样的光线为斜光线（见图12.4-85及图12.4-86）。

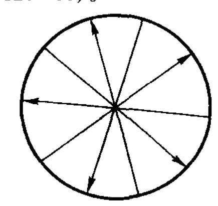


图12.4-85 子午光线在光纤端面的投影

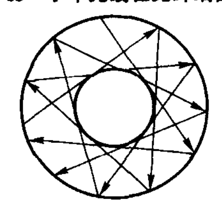


图12.4-86 斜光线在光纤端面的投影

a）子午光线的传播。根据反射定理，入射光线和反射光线始终在同一平面内，因此，子午光线经过全反射后仍在原入射平面内，每一次反射后都与导波轴相交，这是子午光线传输特点。如果光纤是均匀的直圆柱体，则入射于光纤一端的光线只要满足全反射条件，它就会在另一端以相同于入射角的角度出射。阶跃光纤中的子午光线如图12.4-87所示，光线从折射率为 n_0 的介质中进入光纤纤芯，光线与光纤轴之间的夹角为 θ，进入纤芯后以入射角 ψ 投射到纤芯与包层的界面上，如果此入射角满足内全反射条件，则子午光线经全反射后在纤芯内沿锯齿状路径传播。

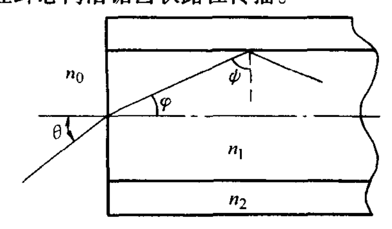


图12.4-87 阶跃折射率光纤的光线传输

如图12.4-87所示，若子午光线在光纤的界面上发生全反射，全反射临界角为

$$\sin\varphi_c = \frac{n_2}{n_1} \quad (12.4\text{-}86)$$

如果光线以小于 φ_c 的入射角投射到纤芯包层的界面上，则光线将折射出纤芯并进入包层而损失掉。将折射定律应用于空气与光纤端面边界，可以得到空气中光线的临界入射角 θ_c 所满足的关系式：

$$n_0\sin\theta_c = n_1\sin\varphi_c \quad (12.4\text{-}87)$$

因为

$$\sin\varphi_c = \sqrt{1-\left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2} \quad (12.4\text{-}88)$$

可得

$$n_0\sin\theta_c = \sqrt{n_1^2 - n_2^2} \quad (12.4\text{-}89)$$

由式（12.4-87）可知，要使子午光线能够在光纤中以全反射的形式传播，则光线在光纤端面的入射角应小于 θ_c，如果光线的入射角不满足全反射条件，其能量由于折射将很快损耗掉，无法在光纤中传播。

临界角 θ_c 表示了光纤的收光能力的大小，通称为孔径角。通常用数值孔径来表示光纤的这种性质，数值孔径表示为 NA：

$$NA = n_0\sin\theta_c = \sqrt{n_1^2 - n_2^2} \quad (12.4\text{-}90)$$

因为数值孔径 NA 是与最大入射角相联系的，因此它表征了光纤的集光能力，数值孔径越大光纤的集光能力越强，能够进入光纤的光通量越多。

b）斜光线的传播。入射到光纤端面的光线，除了子午光线外，还有很多斜光线，它们和光纤中心轴是异面直线。由于斜光线和光纤中心不在一个平面内，因而斜光线在光纤中进行一次全反射，平面的方位就要改变一次。其光路轨迹是空间的螺旋折线，其在光纤端面的投影如图12.4-86所示，这些螺旋折线与光纤中心轴线是等距的。

如图12.4-88所示，QK 为入射在光纤内的斜光线，QK 是和光纤中心轴 OO' 既不平行又不相交的异面直线。H 为 K 在横截面上的投影。$\angle QKH = \theta$，是斜光线和光纤轴之间的夹角。$\angle KQT = \psi$，是斜光线在光纤内壁上的入射角。$\angle HQT = \gamma$，是斜光线在入射点处横截面上的投影 QH 和法线 QT 之间的夹角，称为轴倾角。$HT \perp OT$，则 QT 垂直于 KHT 平面。这样，ΔQTH、ΔQKT、ΔQKH 均为直角三角形。

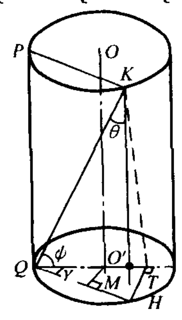


图12.4-88

在 ΔQTH 中，$\cos\gamma = \dfrac{QT}{QH}$，$QT = QH\cos\gamma$

在 ΔQKH 中，$\sin\theta = \dfrac{QH}{QK}$，$QK = \dfrac{QH}{\sin\theta}$

在 ΔQKT 中，$\cos\psi = \dfrac{QT}{QK} = \cos\gamma\sin\theta \quad (12.4\text{-}91)$

公式（12.4-91）说明了三个角之间的关系。显然光线在光纤内壁发生全反射的临界角 ψ_c 是不变的，$\psi_c = n_2/n_1$，而 $\cos\psi_c = \sqrt{1-(n_2/n_1)^2}$，这样就可以得到斜光线的全反射条件为

$$\cos\gamma\sin\theta = \sqrt{1-\left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2} \quad (12.4\text{-}92)$$

如果用光线在光纤端面上的入射角 φ 来代替折射角 θ，则可以得到

$$\sin\psi\sin\gamma = \sqrt{n_2^2 - n_1^2} \quad (12.4\text{-}93)$$

如果光线是子午光线，则 QH 和 QT 相重合，$\gamma = 0$，公式（12.4-93）变为

$$\sin\psi_c = \sqrt{n_2^2 - n_1^2} \quad (12.4\text{-}94)$$

上式就是子午光线的全反射入射条件。

由式（12.4-93）可以得到斜光线的数值孔径为

$$NA = n_0\sin\varphi_c = \frac{\sqrt{n_2^2 - n_1^2}}{\cos\gamma} \quad (12.4\text{-}95)$$

由于 $\cos\gamma$ 小于等于1，因此斜光线的数值孔径要比子午光线的数值孔径大。

② 光纤耦合

（a）激光耦合进光纤的条件。用光纤来传输激光能量，首先要将激光束耦合进光纤，目前的大功率光纤耦合系统中，激光的耦合都是通过透镜来实现的。如图12.4-89所示，激光束经过一个光学系统后使得束腰半径 ω 和发散角 θ 能够满足光纤的耦合条件，从而耦合进光纤。



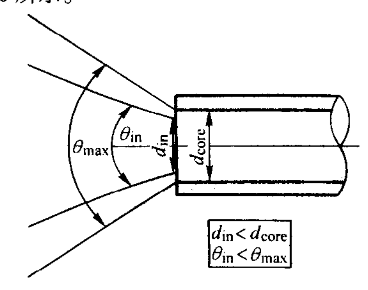


图 12.4-89　光纤耦合系统结构图

有两种不同的耦合系统可以实现激光与光纤的耦合，一种是单透镜系统，它是将光束的远场分布成像于光纤端面。另一种是望远镜系统，它将激光器的近场分布复制到光纤端面，称为近场耦合。

无论是用哪一种耦合系统，都要求光纤传输系统有较高的耦合效率，激光与光纤的耦合应满足光纤的耦合条件，即成像到光纤耦合端面上的激光光束的光斑直径 d_{laser} 和发散全角 θ_{laser} 应同时满足：

$$d_{laser} < d_{core} \tag{12.4-96}$$

$$\theta_{laser} < 2\arcsin(NA) \tag{12.4-97}$$

如图 12.4-90 所示。

图 12.4-90　光纤耦合耦合条件

但是我们注意到一个激光束的光束参数乘机（*BBP*）定义为

$$BBP = \frac{d_{laser}\theta_{laser}}{4} \tag{12.4-98}$$

根据赫姆霍兹不变量，在没有像差和光阑的情况下，光束参数乘机不会因为光学系统的变换而改变，即对于一个激光束来说光束参数乘机是一个固定值。从式（12.4-96）~式（12.4-98）可以推出：

$$BBP < \frac{d_{core}\arcsin(NA)}{2} \tag{12.4-99}$$

式（12.4-96）和式（12.4-97）对于光纤耦合来说是至关重要的条件。大功率 YAG 激光器的光束质量不好，光束参数乘机比较大，因此为了保证激光与光纤的高效耦合，根据式（12.4-96）选择光纤参数是非常重要的。

（b）激光与光纤机械对准误差对光纤耦合的影响。光纤能量传输要求尽可能多地将激光能量从输入端传到输出端。影响光纤耦合效率的因素除了上面谈到的光纤耦合条件外，还有激光聚焦光斑与光纤的不对准导致的损耗的影响。

用于大功率激光传输系统的光纤的芯径为 0.4 ~ 1.0 mm，因此在设计耦合器时保证在机械上激光束精确对准光纤端面是非常重要的，如果存在激光束与光纤的机械对准误差，必将产生激光的辐射损耗。激光与光纤的对准误差包括聚焦光斑与光纤端面位置的纵向间距误差 s，聚焦光束的光轴与光纤光轴的横向误差 d，聚焦光束光轴与光纤光轴的角度误差 θ。

a）轴向误差的影响。激光聚焦光束的光轴与光纤光轴的横向偏移误差 d 如图 12.4-91 所示，R 为光纤芯径，ω 为激光束腰半径。激光经光学系统聚焦后，虽然满足了光纤耦合条件，但是由于激光光斑与光纤的纤芯轴线的偏移导致激光的部分功率并没有耦合进光纤中，而是辐射到光纤的外面导致了耦合损失。设入射激光束的入射角满足光线在光纤中全反射的条件，并且耦合进光纤的功率与光斑和纤芯重叠部分的面积成正比。经计算可得到横向偏移误差 d 与耦合效率的关系式如下：

$$\eta_d = 1 - \frac{\omega^2(\alpha - \sin\alpha\cos\alpha) - R^2(\theta - \sin\theta\cos\theta)}{\pi\omega^2}$$

其中

$$\theta = \arcsin\frac{d^2 + R^2 - \omega^2}{2dR}$$

$$\alpha = \arcsin\left(\frac{R}{\omega}\sin\theta\right)$$

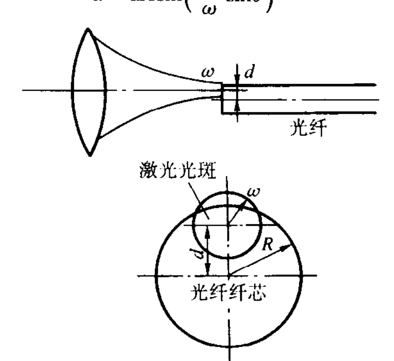


图 12.4-91　横向偏移误差

我们取 $R = 0.3$ mm，取 $\omega = 0.2$ mm，可得横向偏移对偶合效率的曲线如图 12.4-92 所示。

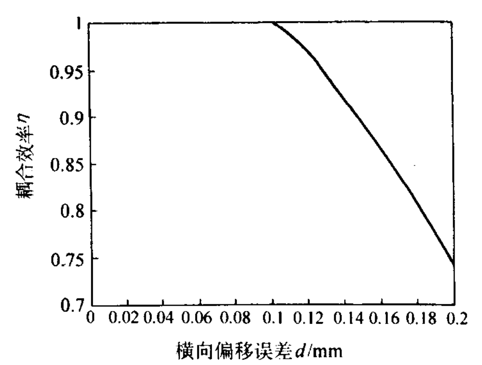


图 12.4-92

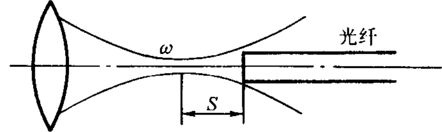


图 12.4-93　纵向偏移误差

b）纵向间隙 s 的影响。纵向偏移误差是指激光的束腰不在光纤的端面上，而是与光纤端面有一定的距离，这个距离就称为纵向误差。当激光与光纤耦合存在纵向误差时，使得激光的端面面积大于光纤的接收面积，即破坏了光纤耦合的条件，使得 $d_{laser} > d_{coer}$，从而产生了功率损耗。如图 12.4-

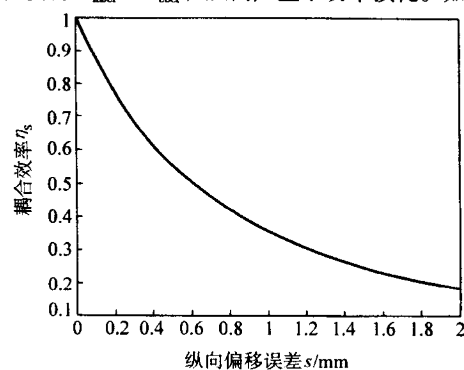


图 12.4-94　纵向偏移误差与耦合效率的关系

93 所示，s 为聚焦光斑与光纤的纵向偏移误差，ω 为聚焦光斑半径。

设聚焦激光光斑半径与光纤芯径是相等的，耦合进光纤的光功率与光纤和光斑的重叠面积成正比，则光纤耦合效率就等于光纤纤芯的面积与激光光斑面积之比。计算可以得到激光光斑与光纤端面的纵向偏移 s 对耦合效率影响，表示为：

$$\eta_s = \frac{S_f}{S_o} = \left(\frac{\omega}{\omega + s\tan\theta_c}\right)^2 \qquad (12.4\text{-}100)$$

式中，θ_c 为光纤的临界入射角。

图 12.4-94 表示了 θ_c 为 0.22 rad 时纵向偏移误差 s 与耦合效率的关系。

c）角度误差 θ 的影响。当激光束的光轴与光纤的中心轴并不在一条直线上，而是存在一个夹角时，称为激光与光纤之间具有角度误差 θ。如果角度误差 θ 足够大，使得聚焦激光束的发散角不再满足耦合条件 $\theta_{laser} < 2\arcsin(NA)$，这将使光纤损失掉置于最大接收立体角之外的光功率，如图 12.4-95 所示。对于阶跃型光纤角度误差 θ 引起的损耗可以用 D. Marcuse 推导的公式来表示：

$$n_\theta = \exp\left[-\left(\frac{\pi n_2 \omega\theta}{\lambda}\right)^2\right] \qquad (12.4\text{-}101)$$

ω 为激光束的束腰半径，n_2 为光纤的包层折射率。图 12.4-96 所示为角度误差 θ 对耦合效率的影响曲线。

从上面对三种机械对准误差的分析可以看到，横向误差 d 对耦合效率的影响最大，角度误差 θ 对耦合效率的影响最小。

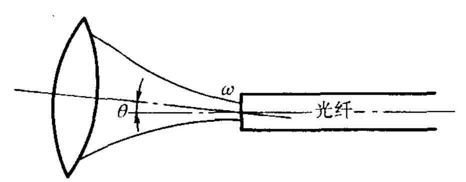


图 12.4-95 角度误差

耦合效率 η_s（纵轴：0.992–1）；角度误差 θ/rad（横轴：0–0.1）

图 12.4-96 角度误差与耦合效率的关系

d）激光入射条件对光纤输出光束近场功率密度分布的影响。光束传输系统设计的重要参数包括功率传输效率和传输光束的光束质量。就输出光束的光束质量而言输出光束的近场强度分布特别重要，因为在激光加工中从光纤输出的激光经过聚焦光学系统成像于加工件上，对加工质量有着直接的影响。对于用于大功率 YAG 激光光束传输的几米长的光纤来说，Boechat 等人的研究表明输出光束的近场分布与光束入射耦合条件有着十分密切的函数关系，即输出光束近场的分布取决于入射光斑的大小和光斑轴线与光纤光轴的对准。

当光线在多模光纤中传输时，存在着两种类型的模式：子午光纤和斜光纤。子午光线将穿过光纤的轴线，相反，斜射线在光纤中占据了一个环形区域，它的外径大约等于阶跃光纤的芯径，而它的内径由斜光线来决定。子午光线可以认为是一种内环直径为 0 的特殊斜光线。关于子午光线和斜光线在光纤中的传播，在第 2 章中已经作了详细的介绍。

子午模式导致近场分布在光轴处带一个强度的高峰，而斜射线产生一个环形的分布。在实际激光耦合进光纤中的光线，子午光线和斜光线模式都存在。由于激光入射条件的不同，导致光纤中的子午光线和斜光线的功率分配不同，进而影响到光纤输出的近场和远场的激光功率密度分布。

对于芯径为几百个微米的大芯径光纤来说，射线理论是适用的，因此用射线理论分析是非常方便的。在光纤端面建立一个极坐标系（r，θ），如图 12.4-97，用来对输入光束进行描述。考虑入射端面上一个单位面积 ds，其强度为 f（r，θ），对光纤的输出近场分布的贡献。光线从 ds 入射到光纤中形成了不同的传输模式。然而在 ds 中存在一组光线，它们在光纤入射端面的投影都对应着同一个方向 R，可知它们的功率都贡献给了同一个内径为 r_φ 外径为 R_0（光纤芯径）的环形区域。我们看到，内径 r_φ 是 φ 的函数，它是 R 与 r 的夹角。这一组具有相同的投影矢量的光线可以用 φ 角来定义，它们与光纤轴线的夹角为一个范围，因此它们具有不同的波导模式。因此，考虑强度分布就比介绍模型分布的概念更为有用。可以假设经 ds 的射线具有角对称性，那么对于一给定的 r 值，耦合进入光纤的功率与 φ 角值是无关的。这一假设与 ds 处的局部光束的发散角是无关的。

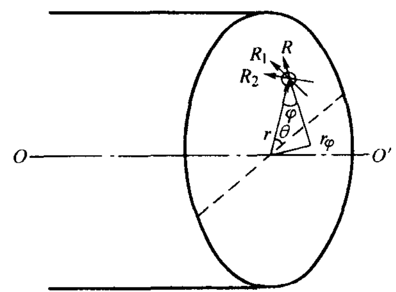


图 12.4-97 光线在光纤端面入射

假设从 ds 入射的一束给定光线中的一条光线出现在光纤出射端面 r_φ 和 R_0 之间的环形区域的可能性是相等的，因此这一束光线所贡献的距光轴为 r_0 处的输出强度 p 是轴对称的。因此，在 r_0 和 $r_0 + \mathrm{d}r_0$ 的环形区域中的功率为 $p(2\pi r_0)\mathrm{d}r_0$，并且它与 r_0 是无关的，得 $p = \alpha / r_0$，α 对于给定的光线束是一个常数。因此这一束光线的总能量为

$$P_\varphi = 2\pi\int_{r_\varphi}^{R_0} p r_0 \mathrm{d}r_0 = 2\pi\alpha(R_0 - r_\varphi)$$

然而，P_φ 是整个发射功率 $f(r,\theta)\mathrm{d}s$ 中投影角在 φ 和 $\varphi + \mathrm{d}\varphi$ 之间的那部分功率。根据 ds 面积中光射线的角对称性，可得

$$2\pi\alpha(R_0 - r_\varphi) = (1/2\pi) f(r,\theta)\mathrm{d}s\mathrm{d}\varphi$$

因此
$$\alpha = \frac{1}{4\pi^2}\frac{f(r,\theta)}{R_0 - r_\varphi}\mathrm{d}s\mathrm{d}\varphi$$

可得
$$p = \frac{1}{4\pi^2 r_0}\frac{f(r,\theta)}{(R_0 - r_\varphi)}\mathrm{d}s\mathrm{d}\varphi \qquad r_\varphi \leqslant r_0 \leqslant R_0 \qquad (12.4\text{-}102)$$

因此，在光纤输出端面 r_0 处的总强度 $P(r_0)$，等于 p 对整个光纤入射端面 s 和射线角 φ 的积分。通过 $\mathrm{d}s = r\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta$ 和 $r_\varphi = r\sin\varphi$ 的转化，可得

$$P(r_0) = \frac{1}{4\pi^2}\iiint \frac{1}{r_0}\frac{f(r,\theta)}{R_0 - r_\varphi}\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi \qquad (12.4\text{-}103)$$

因为 φ 具有对称性，可以简化其积分范围为 0～π/2，可得

$$P(r_0)=\frac{1}{\pi^2}\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\theta\int_0^{R_0} rf(r,\theta)\mathrm{d}r\int_0^{\varphi(r)}\frac{\mathrm{d}\varphi}{R_0-r\sin\varphi} \tag{12.4-104}$$

式中，$\varphi(r)$是 r 的函数，并且$\varphi(r)\leqslant\pi/2$。

注意到从 ds 发射的光线，只有满足 $r_\varphi\leqslant r_0$ 的光线才能够对 r_0 处的功率密度有贡献。这情况等价于 $r\sin\varphi\leqslant r\leqslant r_0$ 或 $\varphi\leqslant\sin^{-1}(r_0/r)$。在式（12.4-104）中的积分上限 φ 可以写成：

$\varphi(r)=\pi/2$　　　　　当 $0\leqslant r\leqslant r_0$

$\varphi(r)=\sin^{-1}(r_0/r)$　　当 $r_0<r\leqslant R_0$

因此式（12.4-104）可以写成：

$$P(r_0)=\frac{1}{r_0\pi^2}\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\theta\int_0^{r_0} rf(r,\theta)\mathrm{d}r\int_0^{\pi/2}\frac{\mathrm{d}\varphi}{R_0-r\sin\varphi}+\frac{1}{\pi^2 r_0}\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\theta\int_0^{R_0} rf(r,\theta)\mathrm{d}r\int_0^{\sin^{-1}(r_0/r)}\frac{\mathrm{d}\varphi}{R_0-r\sin\varphi} \tag{12.4-105}$$

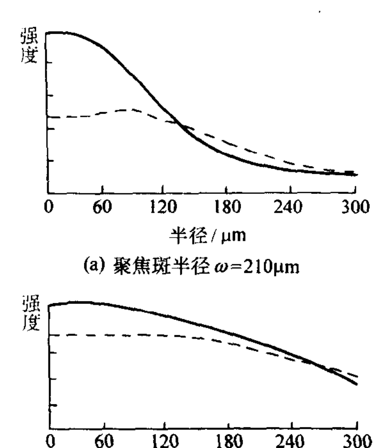
不可避免，发射效率将比整体小，而且在光纤中也存在着衰减。然而，我们假设入射损失在整个光纤端面是均匀的并且忽略与衰减有关的模式，那么我们引进一个标准化的常量 A 来考虑损失问题。A 的值是由实际的参数来决定的。式（12.4-105）变为：

$$P(r_0)=\frac{A}{r_0}\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\theta\int_0^{r_0} rf(r,\theta)\mathrm{d}r\int_0^{\pi/2}\frac{\mathrm{d}\varphi}{R_0-r\sin\varphi}+\frac{A}{r_0}\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\theta\int_0^{R_0} rf(r,\theta)\mathrm{d}r\int_0^{\sin^{-1}(r_0/r)}\frac{\mathrm{d}\varphi}{R_0-r\sin\varphi} \tag{12.4-106}$$

设入射焦斑的强度分布$f(r,\theta)$是呈抛物线分布的。当焦斑位于光纤端面中点时，其表达式为：

$$f(r,\theta)=\begin{cases}a+br^2, r<R\\0\end{cases} \tag{12.4-107}$$

其中，R 焦斑半径，$b=a/R^2$，并且 a 是通过测量光纤端面的光束分布得到的一个最佳参数。通过观察，R 和 a 与激光源的特性、入射光学系统和光学系统的像差有关系。



(a) 聚焦斑半径 ω=210μm

(b) 聚焦光斑半径 ω=302μm

图 12.4-98　理论计算的入射光束在光纤中心（实线）和入射光束与光纤中心偏移了 100 μm（虚线）两种情况下的光纤近场截面分布

当焦斑与光纤轴相距为

$$r^2=r^2+x^2-2rx\cos\theta \tag{12.4-108}$$

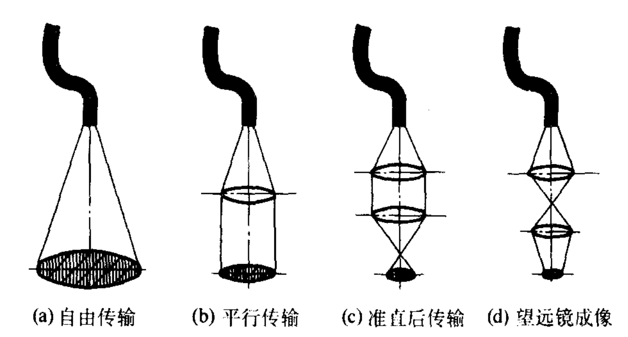
从而得

$$f(r,\theta)=\begin{cases}a+b(r^2+x^2+2rx\cos\theta), r^2+x^2-2rx\cos\theta<R^2\\0\end{cases} \tag{12.4-109}$$

通过上面的理论分析得到了输出激光近场分布与光束入射条件（即入射光斑大小、激光光斑轴线与光纤光轴偏移）之间的函数关系。图 12.4-98 所示为理论计算得出的光纤输出光束的近场分布，我们可以看到当光斑比光纤芯径小很多并且与光纤轴线精确对准时，那么光波在光纤中传播的模式以子午光线为主。子午模式产生的输出近场分布呈近似高斯分布且有效直径比光纤芯径小。当光斑直径较大或者光功率从偏离光轴的地方入射时，光纤中模式以斜射线为主。斜光线产生的近场分布直径与光纤的直径基本相等，其边缘下降迅速且中心凹陷。因此入射条件控制着光功率在这两种模式之间的分配，即控制了输出光束的近场强度分布。光纤的弯曲也会使导波衰减，虽然弯曲损失的计算非常复杂而且还依赖于光纤中模式功率分布。实验结果表明当弯曲半径为 280 mm 时，光纤中的子午模式和斜光线模式发生了混合，导致了输出光束的近场分布对激光入射条件的依赖降低。因此在实际的光束传输系统中，当光纤的弯曲半径比这一半径大时，耦合模式的影响就显得非常重大。

实际的光纤传输系统常常设计一个光学聚焦系统使聚焦斑点小于光纤直径。理想情况下光斑和入射光束的数值孔径应与光纤的芯径和数值孔径相匹配，在这种情况下光束波导没有质量损失。由于 Nd:YAG 晶体棒的热透镜效应的影响使得激光器输出光束光束质量随着泵浦功率的升高而降低，从而会改变激光入射光纤的入射条件，一方面它将影响耦合效率，另一方面即影响了光纤输出激光束的近场强度分布，这将对激光加工的加工质量产生影响。因此对于实际的大功率 Nd:YAG 光纤传输系统，消除或降低光束质量变化对耦合的影响是至关重要的。

③ 采用光纤传输系统进行熔覆的方式。离开光纤后，激光自由传输的光斑尺寸随光纤出口距离而增大，如图 12.4-99a 所示。经过准直的平行光束，在几百毫米范围内传输其束径基本不变，见图 12.4-99b。如果是用内准直和望远镜处理光束，激光能量分布更趋于均匀，更适合表面处理，见图 12.4-99c，d。



(a) 自由传输　(b) 平行传输　(c) 准直后传输　(d) 望远镜成像

图 12.4-99　表面处理用激光光纤传输的处理技术

3.3　填充材料的输送系统

激光表面改性技术作为一种无接触、无污染、高效、灵活的先进表面改性技术，已广泛地应用于提高铁基合金及有色合金的耐磨性、耐蚀性等表面性能。激光表面改性技术包括简单的激光表面淬火、激光表面熔化、激光表面合金化以及激光熔覆等。在进行激光表面改性过程中既可以添加气态物质也可以添加固态物质，以达到提高材料耐磨、耐蚀、耐高温，抗氧化等的目的。

（1）填充材料

1）填充气态物质——激光气体合金化　下面以钛合金为例，说明激光气体合金化工艺。钛合金具有比强度高、抗蚀性优异、耐热性高、生物相容性好等突出优点。在航空航

天、海洋工程及生物医学等领域中得到了广泛应用，且应用量正日益增长，但钛合金存在的耐磨性低（滑动磨损、磨料磨损、冲刷磨损、微动磨损等）的致命缺点又严重地影响了钛合金的使用性能及应用范围。利用先进的表面改性技术对钛合金进行表面改性，是提高钛合金零部件耐磨性最为有效而经济的方法。传统的表面化学热处理方法，如气体渗氮、离子渗氮、盐浴渗氮、渗碳、渗硼等，存在着处理周期长、渗层薄、组织控制难、需对工件整体长期高温加热等缺点，等离子喷涂技术制备的耐磨涂层，又存在着涂层疏松、表面粗糙、与基材结合力差、层易于开裂或剥落的弱点；新近发展起来的离子注入技术可以有效地提高钛合金的耐磨性，但其注入层最大厚度仅数微米量级，且由于需在真空条件下进行，工件尺寸也受到限制。近年来发展起来的激光气体合金化工艺，即在高纯氮气气氛条件下对 TiAl 合金进行激光表面熔化，借助于氮气与熔池中高温 TiAl 合金液之间的化学/冶金反应及随后的快速凝固，“原位”地在 TiAl 合金表面制得以高硬度、高耐磨 TiN 为增强相的新型快速凝固“原位”陶瓷/金属耐磨复合材料表面改性层。

钛合金激光气体合金化表面改性是利用高能激光束在高纯氮气气氛条件下对钛合金进行表面熔化。氮气在高能激光束辐照作用下与熔池中高温钛合金金属液体发生强烈的化学/冶金交互作用（如氮原子溶入熔池合金液、化学反应形成氮化钛等），从而显著改变熔池中合金液的化学成分及组成，最终快速凝固后即获得以发达树枝状硬质氮化钛为增强相的新型快速凝固“原位”耐磨复合材料表面改性层。

2）填充固态物质——激光包覆/激光熔覆　激光包覆通常是将硬度高以及抗磨、抗热、抗腐蚀和抗疲劳性能都好的材料绕在或喷溅在工件表面上，然后用大功率激光束进行扫描处理将其熔化而形成包覆层。在适当的条件下，激光束可使工件的极薄表面层熔化，这种薄液层同液态的包覆材料混合，然后自冷凝固而与包覆层之间形成冶金性结合，从而可以极大地提高包覆层与底材的结合强度。

在激光包覆过程中，包覆材料的涂覆方式有两种：一种是预涂覆法，将包覆用材料的铸造盘条或粉末通过预置、电镀、喷涂、手涂、真空蒸镀或溅射等方法涂覆于基材表面，然后进行激光熔化包覆；另一种是同时涂覆法，即在激光束照射金属表面使其熔化的同时，向熔区内喷入合金粉末而形成包覆层。

激光熔覆的工艺过程与激光合金化相似，但却有原则区别。不是以基体上的熔融金属为溶剂加入合金元素，而是用另行配制的合金粉末被激光熔化，成为熔覆层的主体合金，同时基体金属也有一薄层熔化，与之构成冶金结合。

激光熔覆工艺填充的粉末材料主要有两种加入方式：预置法和同步送粉法。预置法即先在工件上预先涂一层粉末，粉末可以用黏结剂调成膏状，用手涂刷，也可用喷枪喷涂或用火焰喷涂、等离子喷涂直接喷涂。目前常用的是同步送粉法。同步送粉法使用专门设计的送粉器将粉末送出，通过一个喷嘴将粉末喷出，激光照射粉末在基体材料上形成熔池，一次完成整个激光熔覆过程。图 12.4-100 为一种同步侧向送粉激光熔覆装置示意图。激光器发出的激光束经导光和整形系统后作用在工件表面，与此同时，待熔覆的合金粉末经送粉器和熔覆送粉头进入激光作用区，在激光束作用下粉末和基体材料表面同时熔化，激光束移开后熔化金属冷却结晶而形成与基体材料具有冶金结合的熔覆层。这种方法可以进一步将激光熔覆过程进行计算机控制，目前已研制出了各种激光熔覆送粉设备，并在生产中得到了广泛应用。研究表明，同步送粉法不仅易于控制和调节工艺参数，且具有比预置涂层法耗能少、对激光能量吸收率高等特点。

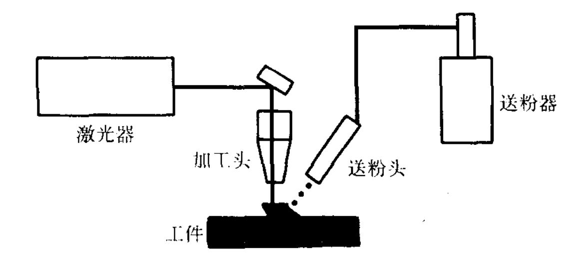


图 12.4-100　同步侧向送粉激光熔覆装置示意图

（2）侧向送粉与同轴送粉

同步送粉用的送粉装置主要有单侧旁轴送粉和一体式同轴送粉两种类型。单侧旁轴送粉方式，即粉末材料从侧面送出，粉末束流的轴线与激光束流的轴线不相同。如图 12.4-101 所示。这是比较传统的送粉方式，应用较广。但是这种送粉方式的局限性在于送粉只是一个方向，其熔覆道截面在不同的扫描方向是不一致的。有数据表明熔覆方向变化时，其最大熔覆道宽度差达 0.6 mm，最大高度差为 0.45 mm，而最大高宽比差为 0.22。说明侧向送粉熔覆当粉末以不同角度送入熔池时其状态发生了明显变化，无法保证激光熔覆层尺寸的精确一致性，难以实现高质量的熔覆图案。这使送粉器在加工中使用的方便性、灵活性受到限制，如侧向送粉装置只适合于线性熔覆轨迹的场合，当加工面是平面时加工轨迹只能是一条直线，如只沿着 x 方向或 y 方向运动，不适合复杂轨迹的运动，不能走圆形、方形或其他任意曲线。主要原因是送粉位置与激光中心很难对准。这种对位是很重要的，少量的偏差将会导致粉末利用率下降和熔覆质量的恶化。采用侧向送粉装置，起不到粉末预热和预熔化的作用，因此，熔覆轨迹是比较粗糙的，涂覆厚度和宽度也是不均匀的。

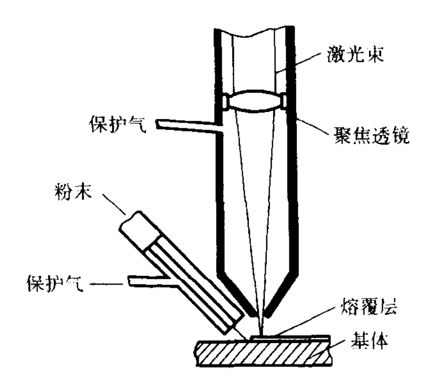


图 12.4-101　侧向送粉示意图

同轴送粉喷嘴可以很好地克服这一缺点。同轴送粉激光熔覆能得到沿各个方向性能一致的熔覆层，可将粉末均匀分散成环形再会聚后送入聚焦的激光束中，在生产中使用灵活，达到特殊的加工效果。除了能制备高性能表面涂层外还具有向三维方向堆积的制造功能，能够根据计算机 CAD 图形直接制造三维尺度的功能性金属零件。从技术本身而言，同轴送粉激光熔覆更能代表激光熔覆的内在特性。图 12.4-102a 为一同轴送粉喷嘴，由三个部件组成，包含光束通道、粉末流通道和外层保护气体通道（用于改变粉末流的焦距）并具有冷却功能。激光束和保护气从中轴孔道通过，粉末束流及其载体气沿锥形环道通向喷嘴，锥体位置上下可调，因此改变束流形状，外环为保护气。激光束焦点位于喷嘴出口处，粉末与一束扩张的激光束作用。如长时间连续工作，喷嘴可加水冷套。图 12.4-102b 为带水冷的同轴送粉喷嘴，喷嘴由内部喷嘴、中间喷嘴、外部喷嘴和冷却水套组成。激光束通过内部喷嘴，聚焦在其顶端。内部喷嘴中通有保护气体，它能够防止激光熔覆时飞溅的熔融粉末和其他有害气体

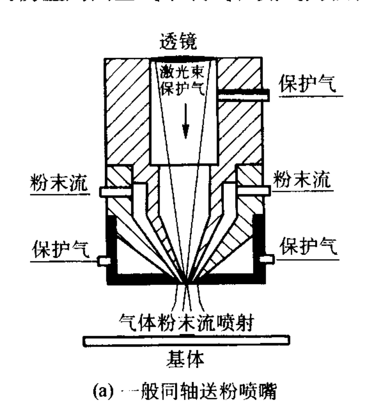


对激光聚焦透镜的损害，也能保护熔覆涂层不被氧化。4 股粉末细流在环形通道上相遇并汇聚成锥形粉末流，其中心与激光束同轴，这个锥形粉末流与激光束在工件表面相互作用形成熔覆轨迹。在激光熔覆中，反射的激光和飞溅的熔融粉末和其他气体会使喷嘴的底部加热到相当高的温度。因此，为防止喷嘴过热采用了循环水冷系统。

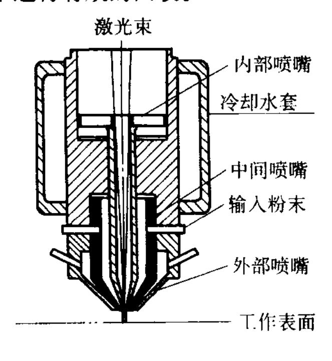
同轴送粉装置能够克服侧向送粉装置的缺点。它能够提供高度稳定、连续和精确的粉流速率。将粉流精确地传送到基体表面的熔池中，形成高质量熔覆轨迹，由于粉末的进给和激光束是同轴的，故能很好地适应扫描方向的变化。

在送粉工作头中，保护气一般起到两个作用。一是起到在金属粉末与激光光束发生能量作用时，提供保护气体氛围，确保粉末颗粒熔化时防止周围空气中氧气和氮气同颗粒发生反应，而影响到成形质量。二是起到约束粉末颗粒的作用，使得从送粉出口流出的固相粉末颗粒具有良好的输出流型。这个作用一般在粉末输出方向为非垂直方向，并且输出粉末颗粒直径较大［在 0.071 mm（200 目）左右或颗粒直径更大］、速度较低时比较明显。因为此时粉末颗粒运动轨迹受重力影响显著。在偏离其输出方向的时候就会受到保护气的作用。

送粉法的主要优点是：生产率很高，成形精度好，成形金属零件致密性高，大大降低了熔覆层的不均匀性以及形成泪珠状表面特征的可能性，气相送粉法还减少了激光对材料的热作用。缺点主要有：金属粉末的利用率低，需配用复杂的装置，同时还要考虑粉尘对工作环境的污染，并要设法对粉末进行有效的回收。



(a) 一般同轴送粉喷嘴



(b) 水冷式同轴送粉喷嘴

图 12.4-102 同轴送粉喷嘴

（3）粉末输送装置

激光熔覆质量依赖于加工工艺参数和粉末的输送特性。主要的参数有：加工速度、激光功率密度分布、光斑直径、粉末单位时间输送率和送粉速度。其中，粉末单位时间输送率和粉末的输送速度是由送粉器的特性决定的参数。粉末单位时间输送率是指送粉器单位时间内能传送的粉末质量，粉末的输送速度是粉末到达熔池时粉末的速度，无论采用一体式同轴送粉或者旁轴式送粉，这些参数对获得均匀的涂覆层、强固的合金熔合区、低的稀释度都有决定性的影响。粉末材料的传送是由粉末输送器和送粉喷嘴或送粉头共同完成的。激光涂覆层的质量直接依赖于两者能够准确地、适时地、适量地向指定微区传递粉末，并要使粉体颗粒连接紧密以满足其机械强度，又要能够抑制晶粒的长大。激光熔覆轨迹的质量与粉的传送精度密切相关，即使非常微小的送粉偏差也会导致几何形状、厚度、表面光滑度的重大改变。因此，送粉器的性能对熔覆质量的影响显得尤为显著。随着激光快速成形技术的发展，目前已经研制出了多种不同原理的送粉器，随着激光快速成形技术的发展，经过多次尝试，国内外已经研制出了多种不同原理的送粉器。主要有：基于气体动力学的送粉原理，如刮吸式送粉器；基于机械力学的送粉原理，如螺旋式送粉器；基于超声振动的送粉原理，如毛细管式送粉器；基于电磁振动力学的送粉原理，如磁珠激励振动式送粉器；基于转动碎团的送粉原理，如研磨转针式送粉器；基于转动研磨的送粉原理，如转动刷式送粉器。以下分别介绍。

送粉装置的送粉方式可分为转盘刮板送粉、鼓轮送粉、螺旋送粉等。

1）转盘刮板送粉器　这是早期研制的一种送粉器，主要靠重力送粉，从等离子喷涂送粉器演变而来。储存于粉斗中的粉末经过一个直径可调的粉嘴流到转盘上，粉嘴与转盘之间的间隙也是可调的。转盘由直流电机带动，可使转盘在转速 4～38 r/min 范围内调整。由粉嘴落到转盘上的粉末，随着转盘的旋转而在转盘上形成具有一定截面形状的粉迹。在适当的位置固定一个刮板，将转盘上的粉末刮入接粉斗，在重力和压缩空气的共同作用下，通过输送管将粉末送出。

工作时，由电动机经蜗轮蜗杆带动平面转盘转动，使储粉漏斗中的粉末源源不断地流至平面转盘上。当载有粉末的转盘转至挡板处时，原与转盘同步运动的粉末受阻而在挡板前堆积，当堆积量达到一定值时，便沿转盘边缘稳定持续落至漏斗中，经管道送至激光作用区，在粉末输送过程中，重力为主要驱动力，辅助气体的作用主要是减少粉末在管中运动时的摩擦力，调节粉末束流出的速度及其落在金属表面的位置。该装置原用于等离子喷涂，其输送粉末的基本原理是利用储粉漏斗与送粉管道之间的气体压力差带动粉末运动。由于气体流量相当大，因而粉末流速高，粉末自出粉嘴流出后发散角大。对该装置进行原理上的改进之后，大大地降低了粉末流速与粉末束流发散角，而且流速稳定，动态测量时误差不超过 ±3%。通过对出粉嘴尺寸大小的更换，可适合于 355 μm（-50 目）至 45 μm（+320 目）的粉末。

粉末流量由储粉漏斗出粉嘴直径及其离转动平板距离、转动平板转速（通过电动机调速）几个因素控制，可控范围相当大。在其他条件固定时，调节电动机电压就可以方便地调节粉末流量。

送粉器的粉末利用率的高低是衡量送粉装置的重要指标。该装置的粉末利用率很高，且其值高低与激光工艺参数有关。当扫描速度大于一定值时，粉末利用率有所降低。

2）刮吸式送粉器　刮吸式送粉器如图 12.4-103 所示，主要由存储粉末的漏斗状容器、转盘、刮板、吸块、吸块座、载流气体入口等组成。转盘上刻有一定宽度的环形沟槽，并由电动机带动转动，刮板将粉末推进到转盘的环形沟

槽内，被输送粉末会均匀分布在环形沟槽内，粉末的输送量由刮板的形状、尺寸和转盘的转速控制。存储粉末的容器、转盘、刮块、吸块处于有载流气体的密封仓内，载流气体通过吸块及吸块座将粉末以流动的形式从下部送出。载流气体只起到输送的作用，只要载流气体气流量大于某一个数值，粉末的输送速率就不会受载流气体流量的影响。

这种送粉器能传送颗粒尺寸大于 20 μm 的粉末，粉末的输送速率为 1 ~ 150 g/min.

3）螺旋式送粉器　螺旋式送粉器由存储粉末的仓斗、螺旋杆及圆管、混合器、振动器等组成（如图 12.4-104）。螺旋杆置于仓斗的底部，由电动机驱动旋转，打散处于螺纹间的粉末，并将粉末传送到混合器中。为确保被传送的粉末在仓斗底部能处于螺纹间，在存储粉末的仓斗底部有一个作周期性震动的振动器。混合器中的载流气体将粉末以流体的形式送出。存储粉末的仓斗、螺旋杆及圆管、混合器处于有载流气体的密封仓内。粉末的输送速率由带动螺旋杆转动的电机转速决定。

这种送粉器能传送尺寸大于 15 μm 的粉末，粉末的输送速率为 10 ~ 150 g/min。

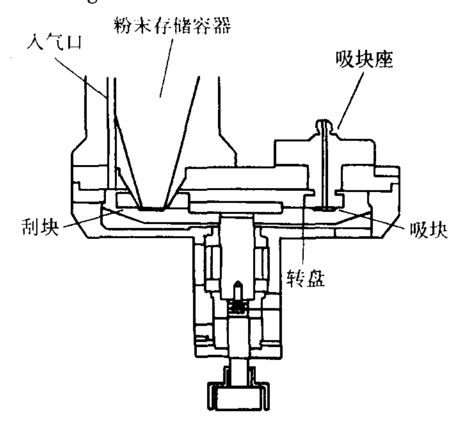


图 12.4-103　刮吸式送粉器原理

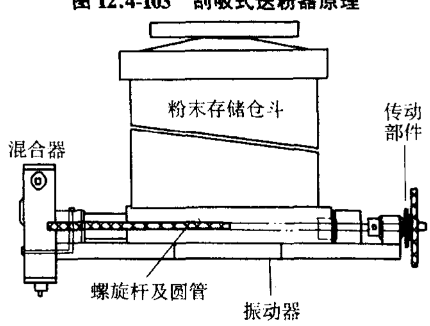


图 12.4-104　螺旋式送粉器原理结构图

4）刮擦式送粉器　刮擦式送粉器使用一个特殊形状的刮擦板推旋转盘上的粉末来控制粉的流速。旋转盘通过一个环状槽与直流电机相连。粉斗里粉末的静态压力、环状槽的宽度、刮擦板的形状和位置使剂量盘上的粉末均匀分布。这使粉的流速只与电动机相对剂量盘的转动圈数有关。剂量腔外的一个注射器使粉末与传送气体相混合而输出。送粉颗粒直径大于 20 μm。

5）毛细管送粉器　这种方法主要是使用一个振动的毛细管来送粉。振动主要是为了分离微粒。该送粉器由一个超声波发生器、一个带漏斗的毛细管、一个盛水的容器组成。电源驱动超声波发生器产生超声波，用水来传送超声波。粉末存储在毛细管上面的漏斗里，毛细管在水面下面，底部漏在容器外面。粉末由振动打散，由重力场传送。送粉颗粒直径为 0.4 μm。

6）消磨针式送粉器　如图 12.4-105 所示，电动机驱动两排磨针做相对圆周运动，传送气体和粉末通过管道导入由磨针组成的第一个分散区，它由两个做相对转动的薄板组成，板上开孔，相距约 0.2 mm，小的颗粒可以一次通过这个区域，大的颗粒则被返回。送粉颗粒直径为 1.2 μm。

7）转刷式送粉器　如图 12.4-106 所示，该送粉器包括两部分：漏斗 1 和柱状的转动刷 3。漏斗主要用于进粉，漏斗外部箍一个圆形环 2，该环与电机相连，使漏斗的一个壁做周期性变形，防止粉末流动不畅。送粉器与漏斗底部相连，腔内有一个可转动的刷子。刷子将团聚的粉末 4 打散并送到出口处 5。送粉颗粒直径为 0.65 μm。

这几种送粉器特性比较列表如表 12.4-4 所示。

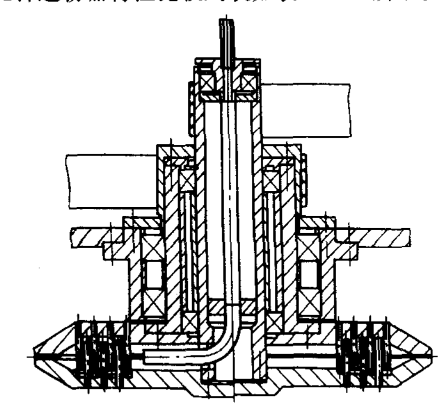


图 12.4-105　消磨针式送粉器

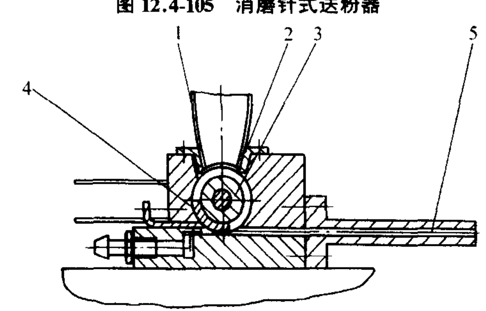


图 12.4-106　转刷式送粉

表 12.4-4　几种送粉器特性比较

名称	原理	粉末形状	粉末干湿	输送粉末的直径 /μm	最小粉末输送率 /g·min⁻¹	粉末输送率	粉末混合传送
刮吸式送粉器	气体动力学原理	圆形	干粉	大于 20	1	不可控	能
螺旋式送粉器	机械力学原理	任意形状	干、湿均可	大于 15	10	可控	不能
刮擦式送粉器	机械力学原理	任意形状	干粉	大于 20	1	可控	能
毛细管送粉器	重力场	圆形	干粉	大于 0.4	≤1	不可控	能
消磨针送粉器	气体力学 + 机械力	任意形状	干湿均可	大于 1.2	5	不可控	能
转刷式送粉器	摩擦力学原理	任意形状	干粉	大于 0.65	1	可控	能

粉末的管道传送一般可以分为两大类：固气两相流和固液两相流，它们均是混相流（多相流）中的一支。目前，大多数情况是采用固气两相流的方式，又称气力输送，即利用空气流作为输送动力在管道中输送粉末的方法。气力输送具有一系列由实践证明过的优点。

① 输送系统完全密封，粉末飞扬和逸出少，可以实现



环境卫生。

② 运动零部件少，维修保养方便，易于实现自动化。

③ 输送效率高。

④ 能避免被输送物料的受潮、污损和混入其他杂物，从而保证了输送质量。

⑤ 在输送过程中可同时实现多种工艺操作过程，如混合、粉碎、干燥、冷却和化学反应。

⑥ 对于化学性能不稳定的物料，可以采用惰性气体输送。

(4) 超细粉末的输送

在同步送粉法中，流动性差是超细粉末输送的最主要的难点，并且严重影响激光熔覆成形的质量。粉末的流动性主要取决于粉末形状和其粒度的大小，超细粉的团聚是使粉末流动性变差的最主要原因。

1) 团聚是超细粉输送困难的主要原因　众所周知，超细粉末尤其是纳米微粒尺寸极小，比表面积相应很大，位于表面的原子数占了总原子数相当大的比例，表面离子缺少近邻配位的表面原子，使离子的活性极高，具有巨大的表面能，离子处于极不稳定状态，使其具有强烈的相互吸引而达到稳定的趋势，很容易与其他原子产生很强的分子间作用力，如范德华力、异性电荷之间的静电力、磁性力等，其中范德华力起主要作用。范德华力是吸力，与分子间距的 7 次方成正比，作用距离极短（约 1 nm），是典型的短程力，这些力的合力使小的分子很容易团聚成团。但是对于有极大量分子集合构成的体系，随着颗粒间距离的增大，其分子间作用力的衰减程度明显变缓，这是因为存在着多个分子的综合相互作用之故，颗粒间的分子作用力的有效间距可达 50 nm，因此是长程力，在这些力的作用下，颗粒间就形成了颗粒链，如果某些外力作用于颗粒链上，会使颗粒链发生断裂而形成团聚体。

团聚使纳米相粉的摩擦性能增强，粉末流动性能变得很差，分散性能降低。团聚使颗粒大小不一，严重影响着粉末的均匀混合；即使将团聚暂时分开，分子间的作用力又会使颗粒再次团聚，很容易堵塞喷嘴，严重影响送粉的连续性。

含有团聚体的颗粒进行送粉烧结时，由于团聚体颗粒之间距离较小和质点的迁移距离较小，故其内部的微粒之间优先烧结；而团聚体之外的颗粒因距离较大，传质距离较远，存在气孔，则不优先烧结成大晶粒。在团聚体周围的微粒同时正常地烧结，它与团聚体晶粒形成大小不一的非均匀的显微组织，其结果是在烧结体中产生各种裂纹状气孔。烧结不均匀将会使基体产生应力，并影响基体的致密化。

综上所述，团聚对纳米相粉的传送和加工都产生非常不利的影响，必须预先从粉末中打散团聚体。

2) 团聚的打散　团聚体的打散方法有多种，例如在制备超细纳米粉时，在不影响其性能的前提下，加入某些高分子表面活性剂或者采用特殊的脱水工艺（如蒸馏法），充分地脱去凝胶中残余的水分，防止因胶体含水而引起的粉末硬团聚，可以显著地提高粉末的性能，使粉末具有良好的烧结性能。

从颗粒间静电作用力的分析可以发现，对于同质颗粒，由于表面荷电相同，静电反而起排斥作用。因此，可以利用静电力来进行颗粒分散。关键问题是如何使颗粒群充分荷电。采用接触带电、感应带电等方式可以使颗粒荷电，但最有效的方法是电晕带电，使连续供给的颗粒群通过电晕放电形成的离子电帘，使颗粒荷电。

另外一种重要的、较易实现的方法是机械分散，即用机械力把颗粒团聚打散。机械分散的必要条件是机械力（通常是指流体的剪切力和压差力）应大于颗粒间的黏着力。通常机械力是由高速旋转的叶轮圆盘或高速气流的喷射力冲击作用所引起的气流湍流运动而造成的，但前者磨损大，设备笨重；后者要消耗大量的气体。

机械打散从根本上来说是一种强制性的打散，互相粘结的颗粒尽管可以在分散器中被打散，但是它们之间的作用力仍然存在，排出分散器后又有可能重新粘结团聚。另外粉末经传送由喷嘴直接吹入金属熔池，这就需要喷出的粉末已经混合均匀并且呈雾状。

3.4 激光熔覆的控制系统

激光熔覆系统除了粉末输送装置外还有激光系统，激光系统部分包括激光器、导光系统、工作台和控制系统，如图 12.4-107。

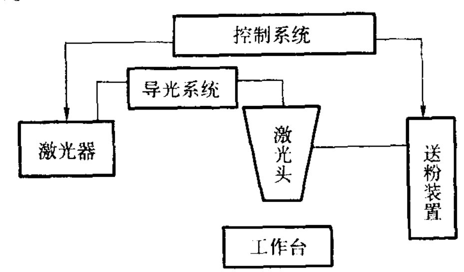


图 12.4-107　激光表面熔覆系统

目前激光熔覆采用的激光主要有两种：CO_2 和 YAG 激光。YAG 激光可以用光纤进行传输，因此通常采用机器人（手）夹持激光头，激光通过光导纤维进行光束传输，由机器人（手）夹持着激光头完成各种运动、YAG 激光则通过光导纤维传送到激光加工头处，到达工件表面。这种加工系统中，光束的传输和聚焦特性不受加工位置的影响。机器手作为激光柔性加工系统的重要组成部分，其运动状态的稳定性直接影响着加工质量（见图 12.4-108a）。另一种是 CO_2 激光熔覆系统，在这种系统中有两种情况：一种是激光头不动，工作台运动；另一种是工作台不动，激光头运动的飞行导光系统，在这种系统中激光通过一组光学镜片（镜组）传输 CO_2 激光。这些镜组安装在多轴联动的数控加工机床上，或者安装在多自由度机器手的关节臂上，CO_2 激光从激光器发射出来后，经过若干反射镜，传送到激光加工头中进行聚焦。随着加工位置的变化，加工机床带动激光头运动，激光束被聚焦在加工工件上，实现激光熔覆见图 12.4-108b。

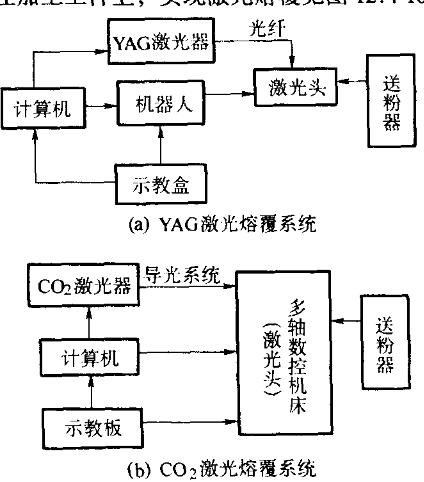


图 12.4-108　两种激光熔覆系统的构成

(1) 计算机

在激光熔覆成形中，计算机一般分为两级，上一级计算机负责生成零件的 CAD 模型，对 CAD 模型进行切片处理，

生成每一切片层的扫描轨迹指令，并将该指令传送给下一级计算机。下一级计算机负责对激光器、数控工作台和送粉装置进行控制。在激光熔覆成形中，熔覆轨迹的厚度等于其相应的 CAD 模型的切片厚度，所以计算机的切片厚度和切片方式将会影响成形零件的精度。

在激光熔覆过程中，激光的开断以及粉末的输送都是在计算机的控制下完成的，因此进行激光熔覆加工离不开计算机程序。一般编制激光熔覆加工的程序有手工编程和自动编程两种：对熔覆简单的图形，可以用手工逐条输入加工指令完成；而复杂的图形要借助计算机辅助加工系统，自动生成加工指令。目前激光加工机都配有示教板，利用示教板可以编制各种复杂的程序，但示教都是在线进行的，称为在线示教。所谓在线示教编程就是把待加工的工件，预先摆放在加工工位上，用户操纵示教控制板，把激光加工头移动到工件待加工的位置上，调整好激光加工头相对于工件表面的位置和取向，一般要求激光束始终垂直于被加工工件表面，粉末束流落在与激光和工件交点处，然后记录下激光头在该处的数据。这样沿着加工轨迹记录下轨迹线上各点处激光头的位置数据。取的点越多，加工出来的轨迹越接近理想的加工轨迹线。实际加工时，激光头经过这些离散的点，相邻示教点之间的加工轨迹由系统按给定的插补方式自动计算出来，形成逼近的连续加工轨迹。这种手工示教编程是一项劳动强度大、效率低的工作，需占用工作机位，浪费加工时间。随着激光技术的发展，出现了离线自动编程。离线自动编程是在计算机上进行的，借助计算机 CAD 系统生成的工件图形模型，从中提取激光加工的空间轨迹数据，按激光加工的要求自动生成加工程序，还可以在实际进行激光加工前先在计算机上进行模拟加工，观察加工效果，避免激光头碰撞。最后将模拟无误的加工程序直接送入激光加工机中进行实际加工。表 12.4-5 列出了两者的主要区别。

表 12.4-5 示教编程与离线自动编程的比较

示教编程	离线自动编程
需要实际工件和工作环境	需要工件计算机的图形模型
编程时机器停止工作	编程不影响机器工作
在实际系统上试验程序，易出意外	通过计算机仿真试验程序
编程的质量取决于编程者的技术经验	易掌握，可用 CAD 方法，进行轨迹规划
很难实现复杂的运动轨迹	可实现复杂运动轨迹的编程，易于智能加工

（2）激光器

激光器输出的激光功率密度、激光光斑大小和激光光强分布会影响成形零件的精度。

1）功率密度　激光功率密度的大小影响粉末的加热温度，激光功率密度越高，粉末加热温度越高，反之亦然。激光功率密度对熔覆轨迹厚度的影响很大。在送粉量足够的情况下，激光功率密度越高，熔覆轨迹的厚度越大。但在送粉量一定的情况下，情况并不是这样。功率密度太低，送进的粉末没有完全熔覆，未熔覆的粉末被送粉气体吹跑，熔覆轨迹的厚度下降。激光功率密度太高，粉末除被熔化外，还有相当一部分被气化烧损，熔覆轨迹厚度也会下降。因此，在送粉量一定的情况下，应选择一合适的激光功率密度，才能获得最佳的熔覆轨迹厚度并保持熔覆轨迹厚度的均匀一致，这样才能保证熔覆在高度方向的精度。

2）光斑大小　激光光斑大小主要影响激光熔覆轨迹的宽度。在激光功率密度不变和送粉量足够的情况下，激光光斑越大，熔覆轨迹越宽，反之亦然。显然，为保证成形零件在 x、y 方向的精度，激光光斑大小应保持稳定。

3）光强分布　激光熔覆大多使用 CO_2 激光器。CO_2 激光器的光强分布呈高斯型。用 CO_2 激光熔覆成形时，熔覆轨迹的横截面形状也呈高斯型。对单层熔覆来说，会影响熔覆轨迹的形状。对多层熔覆而言，会影响熔覆成形零件的表面粗糙度。采用积分镜有助于改善高斯型光斑所造成的影响，积分镜能够将光强呈高斯型分布的圆形光斑调整成光强呈均匀分布的矩形光斑。

（3）工作头的运动

工作头的运动方式对熔覆精度有影响，如扫描速度、扫描间隔和扫描方式。

1）扫描速度　扫描速度影响着熔覆过程中粉末的加热时间，扫描速度低，粉末加热时间长，扫描速度高，粉末加热时间短。扫描速度对熔覆轨迹厚度的影响与激光功率密度相似，但结果相反。在激光功率密度不变和送粉量足够的情况下，扫描速度低，熔覆轨迹厚度加大，扫描速度高，熔覆轨迹厚度减小。但在送粉量一定的情况下，情况并不这样。扫描速度过快，送入的粉末有些没有熔覆，被送粉气体吹跑，熔覆轨迹厚度减小。扫描速度太慢，送入的粉末除熔化外，还有一部分被气化烧损，熔覆轨迹厚度也不大。所以，扫描速度要和激光功率密度、送粉量相匹配，才能获得最佳的熔覆轨迹厚度。为了获得较快的零件成形速度，一般选择较快的扫描速度，再配以相应的激光功率密度和送粉量，并保持它们的稳定性，这样才能保证熔覆成形零件的精度。

2）扫描间隔　激光扫描间隔是指相邻两激光束扫描行之间的距离，由于 CO_2 激光光强呈高斯型分布，扫描间隔的变化将对激光输入到基体（第一层）或先前熔覆层（第二层及以后各层）的总能量分布产生影响，如图 12.4-109 所示。

由图可见，当扫描间隔 H 大于光束直径D 时，光束彼

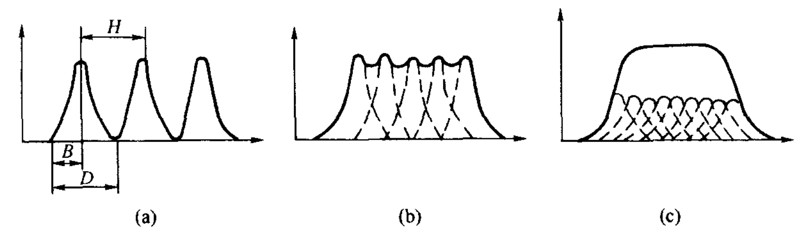


图 12.4-109 扫描间隔对熔覆的影响

此分离或小部分重叠，其相邻区域总的能量小于粉末熔化所需的能量，不能使该区域的粉末熔覆，如图 a 所示。当扫描间隔 H 大于光束半径 B 小于光束直径 D 时，光束大部分重叠。此时，相邻区域的激光总能量可使该区域粉末熔覆。但此时激光总能量的分布还不均匀，熔覆轨迹会呈现波峰和波谷，使平面上熔覆轨迹厚度不一致，如图 b 所示。当 $H < B$ 时，相邻激光束的能量重叠后，总的能量分布基本上是均匀的，此时粉末的熔覆厚度也趋于一致，如图 c 所示。

扫描间隔也不能选得太小，因为扫描间隔太小，熔覆同样大小的面积需要的扫描次数增加，延长了零件的成形时



间，另外，扫描间隔太小，激光能量密度过高，使粉末气化烧损，影响熔覆平面厚度的一致性。

3）扫描方式　对一个矩形熔覆区域，可以采用多种扫描方向，如图 12.4-110 所示，采用图 a 的扫描方式是最好的。因为这种扫描方式，相邻两次扫描的间隔时间短，前一次被扫描熔覆的粉末还未冷却，相邻的扫描又开始了，粉末吸收的总的能量增加，在其他条件相同情况下，粉末的熔覆厚度最大。另外，前一次扫描熔覆相当于对后一次扫描熔覆进行预热，由于扫描间隔时间短，预热效果明显，降低了粉末熔覆时形成的温度梯度，减小了粉末熔覆的热应力，可减小熔覆成形零件的翘曲变形。图 d 向内循环的扫描方式最差。外层粉末光被熔覆成形，当向内部熔覆时形成的热应力难于向外释放，容易使熔覆件翘曲变形甚至开裂。

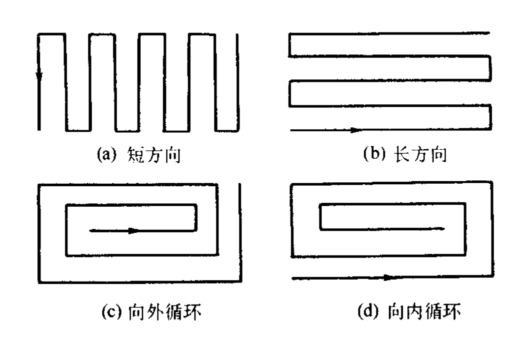


图 12.4-110　扫描方式对熔覆的影响

(4) 粉末输送的控制

研究表明，送粉装置的送粉精度对激光熔覆的精度影响很大，为了精确控制粉末的流量，提出闭环控制激光熔覆送粉系统，以进一步降低送粉波动率。试验表明，采用了该闭环控制系统后，粉末的波动率可以降低 2% 左右。它的传感元件是一个小型压力传感器，将它安装在气路中，利用 4 个压敏电阻的薄膜电桥作反馈检测元件，当薄膜在粉末流的作用下产生变形，就会使电压值改变，传感信号与粉末流速成正比。图 12.4-111 为闭环送粉控制电路。将测得的送粉率与要求的送粉率比较而实现反馈控制。

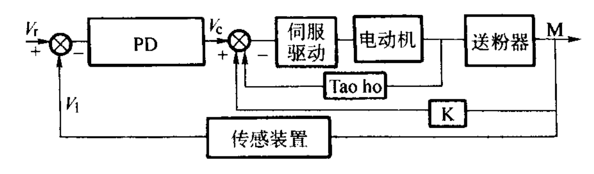


图 12.4-111　带反馈控制的送粉系统

4　激光表面处理工艺

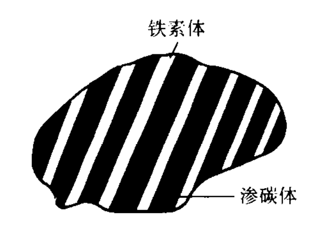
激光表面处理涉及多种表面工程技术。本节介绍的激光表面处理工艺主要包括表面淬火（硬化）、表面重熔、表面合金化、表面熔覆、表面非晶化、表面冲击硬化以及表面清洗、化学气相沉积、表面烧蚀。

4.1　激光表面淬火

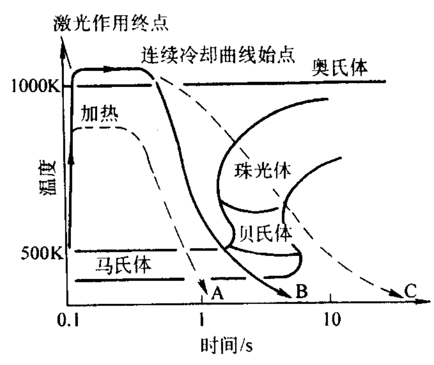
激光是进行表面淬火的一种特殊的热源，其能量密度高、与材料作用时间短，适用于局部、要求变形微小的工件的表面处理。激光表面淬火的目的主要是为了获得淬硬组织以改善耐磨性能。此外，冲击强度和疲劳强度也会因表面产生的残余压应力而得到提高。从冶金角度说，激光束表面淬火与其他淬火过程无根本不同。只有常规热处理可淬硬的材料才可被激光淬火硬化。碳含量大于 0.2% 的钢及珠光体铸铁可以淬硬。下面先简要介绍一下钢和铸铁的硬化机理，而后再介绍激光表面淬火的有关内容。

(1) 钢的硬化机理

激光热处理的原理可从晶粒的冶金行为加以描述，见图 12.4-112。图 12.4-112a 展示的是一个珠光体晶粒中碳的层状偏析。该偏析表现为铁素体（即纯铁）层片与渗碳体（碳化铁，FeC_3，碳含量为 6.67 %）层片的交替分布，彼此以界面分开。晶粒的尺寸取决于铁合金经历的热过程，一般在 0.25～0.025 mm 的范围。通常每个珠光体晶粒中含 4～14 个铁素体和渗碳体的层片。



(a) 珠光体晶粒的相结构



(b) 产生马氏体的时间-温度条件

图 12.4-112　激光热处理冶金原理

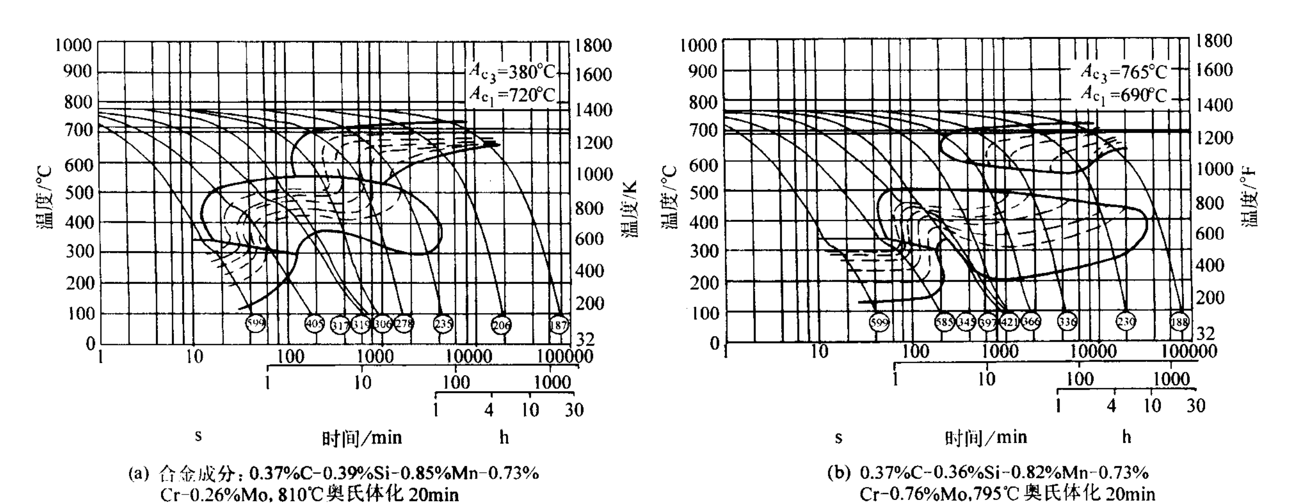
图 12.4-112b 展示的是经历三种不同热循环的一个珠光体晶粒可能发生的冶金转变。热循环 A 展示一个珠光体晶粒被加热至低于临界相变温度的温度而后冷却至室温。在这个温度范围内，几乎不发生碳从渗碳体层片向铁素体层片的扩散。因此，晶粒在经过加热和冷却后其物理性能几乎没有变化，仍为珠光体。

在热循环 B 下，珠光体晶粒被加热到相变以上温度。在此温度范围内，渗碳体中的碳迅速向周围的铁素体扩散。该过程快速进行，铁和碳均匀分布，晶粒发生相变成为奥氏体。在冷却中，奥氏体的温度迅速降低几百摄氏度而进入马氏体转变区。应注意的是加热的材料必须获得足够快的淬冷速度，方能避开连续冷却曲线的鼻温区而进入此区。

在热循环 C 下，珠光体晶粒如热循环 B 一样被加热到相变以上温度，并转变为奥氏体。但冷却速度大为降低。在该冷速下，碳重新扩散，生成渗碳体层片和铁素体层片，由奥氏体转变为珠光体。这样，珠光体晶粒在这一循环中经历了奥氏体相变和再转变为珠光体的过程。由于经受了不同的热过程，热循环后的珠光体的晶界和渗碳体/铁素体的间距均可能不同于原珠光体。

大多数热处理过程依赖于平衡相图，整个工件经历同样的热循环。图 12.4-112 展示的连续冷却转变（CCT）相图总括了这些过程的结果。但对激光热处理却不能照搬这类相图，因为激光热处理涉及晶粒的局部平衡而非整个工件的平衡，因此，在激光硬化的部分，每个局部区域都有不同的热循环，结果会出现不同比例的相的混合物。这些相都是钢中





(a) 合金成分：0.37%C-0.39%Si-0.85%Mn-0.73%Cr-0.26%Mo, 810℃奥氏体化 20min

(b) 0.37%C-0.36%Si-0.82%Mn-0.73%Cr-0.76%Mo, 795℃奥氏体化 20min

图 12.4-113　钢的连续冷却转变（CCT）相图

的常见组元。

连续冷却转变图的重要用途之一是形成马氏体的冷却时间的估计。图 12.4-113 展示了两种钢的 CCT 图。对图 12.4-113a，连续冷却转变的鼻温处在 12 s 的位置。图 12.4-113b 中鼻温则出现在 32 s。两种钢的主要区别在于合金含量的不同，而碳含量是一样的。少含或不含合金元素的碳钢到达鼻温的时间短，约 0.5～1.0 s。这样，合金钢在慢一些的冷速下也会形成马氏体，即淬硬倾向大。到达鼻温的时间越长，硬化层的最大深度也越大。

激光热处理过程中钢的另一特点是碳含量高的钢，其硬度也高。这与钢材的其他热处理硬化过程中观察到的现象完全一致。图 12.4-114 展示了硬度和钢碳含量的关系。

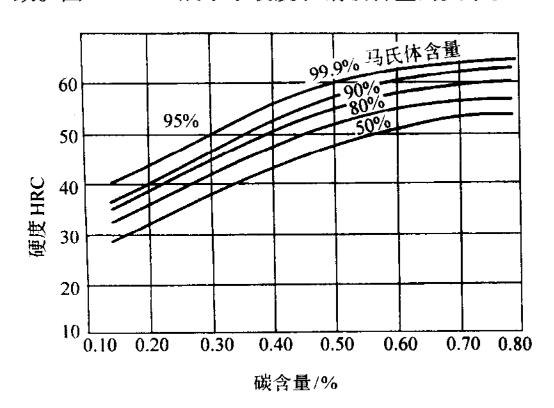


图 12.4-114　硬度与碳含量、马氏体百分比含量的关系

（2）铸铁的硬化机理

钢的激光热处理概念亦可用于铸铁的激光热处理的讨论。对珠光体铸铁而言，有关激光热处理的论述与上面钢的相同。珠光体铸铁容易实现激光所致相变的热处理过程。

有些铸铁中碳以石墨片的形式存在。这些铸铁亦可激光硬化，但实现的条件限制比上面的珠光体铸铁大。出现这些限制条件的原因是因为在一定温度下需要更长的时间使碳从石墨片向外扩散。因此，珠光体晶粒的相变和环绕于石墨片表面的马氏体的形成共同引起硬化。较长的温区保温时间有利于得到均匀的表层淬硬深度。该长的温区保温时间允许碳的充分扩散，但该时间受加工参数变化的限制。

珠光体铸铁也是铸铁合金的主要部分。这类铸铁也可能含有石墨片，但珠光体是控制硬化的主要因素。晶粒中碳的均匀扩散不需长的温区保温时间，这与钢的珠光体硬化的动力学要求一致。因此，珠光体铸铁加工参数的变化范围与钢的激光处理的相似。

（3）激光淬火硬化

激光表面淬火是用一束散焦或能量密度均衡化的激光束（图 12.4-115），通过移动激光束或工件快速扫描金属材料表面，使金属表层温度迅速达到奥氏体化温度（A_3）以上，并在 A_3 以上保持足够时间使碳固溶。由于只有激光辐照的有限部位被短时加热，附近表面和基材内部温度不会升高，被辐照的表面区会形成很大的温度梯度。因此，激光扫描过后，加热区的热量会经热传导快速向周边扩散，从而实现辐照表面的快速自然冷却，在温度高于马氏体转变终了温度的深度范围产生一个淬硬区。该激光淬火硬化区的最大深度为 1～2 mm，这足以保证材料的耐磨性能、强度和疲劳性能的得到良好改善，而使基体韧性保持不变。

与传统的氧乙炔焰和高频感应加热的表面硬化方法相比，激光表面淬火有几个显著特点。第一，能量密度大，作用时间短，总的热输入低，因而工件的变形微小。工件激光淬火后通常可如原始状态使用。第二，淬硬深度很浅，基体的性能，如韧性，得以保持不变。第三，可进行局部淬火而不影响周围的区域。第四，激光功率密度、处理速度、激光摆动幅度和速度以及频率等工艺参数容易调节，且控制精度高。第五，激光可通过光学器件的适当配置抵达其他方法难于加工的部位。激光表面淬火的主要局限是硬化面积小，覆盖率低，因而生产效率低。硬化的深度浅，不适用于负荷大的重型零件。

通常所说的激光淬火硬化指的是激光相变硬化，亦即激光非重熔硬化，以区分激光表面重熔中的重熔硬化。应注意合理选择硬化加工参数，使基材表面只发生相变而不产生重熔。重熔会使表面层的硬度下降，硬度损失甚至可达20%～30%。如果重熔发生，高合金工具钢的重熔和重结晶的组织中会出现残留奥氏体。该残留奥氏体难以去除，即使通过低温处理。激光淬火硬化处理的独立参数为入射光束功率、光斑尺寸和激光束扫描速度。由此三个参数可以进一步算出激光功率密度和激光作用时间。通常，相变硬化采用的功率密度为 10^2～2×10^4 kW/cm^2，扫描时间为 10^{-2}～1 s（参见图 12.4-116）。典型的加热速率约为 10^6 K/s，冷速约为 10^4 K/s。此外，金属材料的表面反射率和热传导率、热扩散率均对激光淬火硬化有直接影响。高的金属表面反射率意味着金属激光能量吸收率的下降。材料高的热传导率、热扩散率均影响对激光能量的吸收。对同一种材料，应用不同波长激光也影

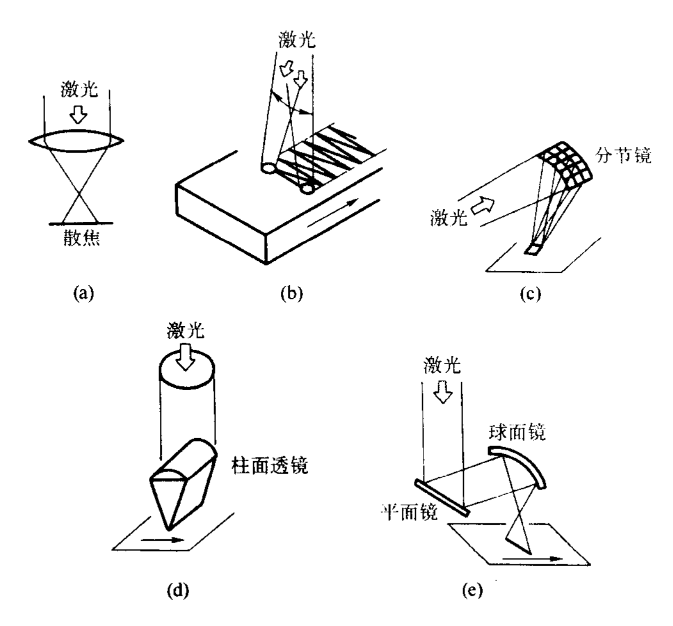


图 12.4-115　激光的几种辐照方式

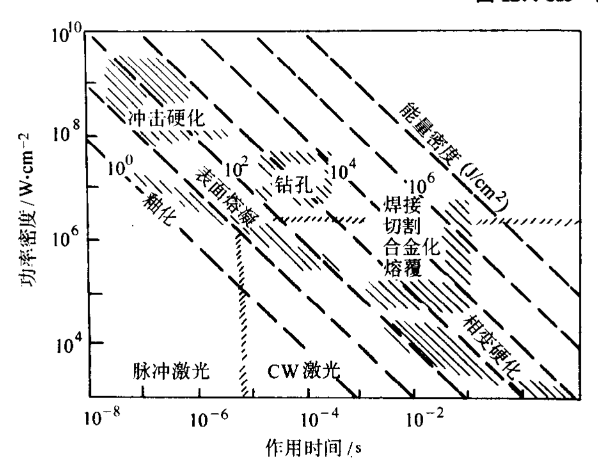


图 12.4-116　激光材料加工的参数范围

响吸收率。图 12.4-117 大体反映了影响激光吸收率诸因素的作用。从中可见，固体表面对1.06 μm激光的吸收比对10.6 μm激光的容易，而且吸收率是随温度的升高而有所增加。

激光相变硬化的相变并非发生在常规硬化过程相同的温度，即不是按给定成分的合金相图进行。由于激光淬火的加热和冷却速率比常规淬火的高出几个数量级，其相变会滞后几十度（K）。与通常采用的常规表面硬化方法（感应、火

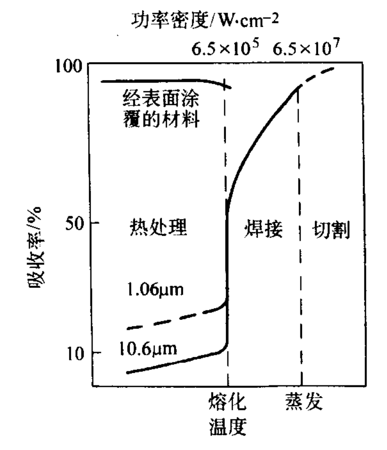


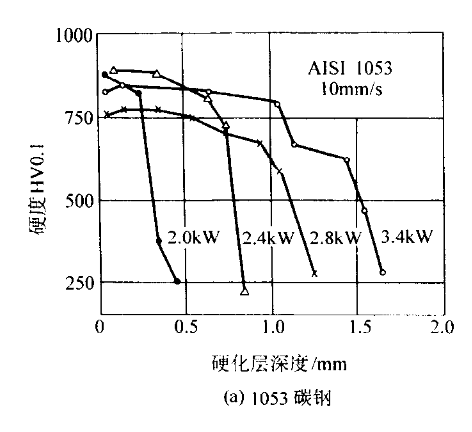
图 12.4-117　激光波长、材料温度和涂覆层对激光吸收率的影响

焰和等离子）相比，激光硬化的表面层硬度更高，晶粒更细小，硬化层更薄（通常为 0.25～2.5 mm）。若要获得更厚的硬化层，辐照的时间则应增加，甚至需达数秒。钢的硬化层厚度一般为 0.25～0.75 mm，灰铸铁约为 0.5 mm，球墨铸铁约为 1.0 mm。

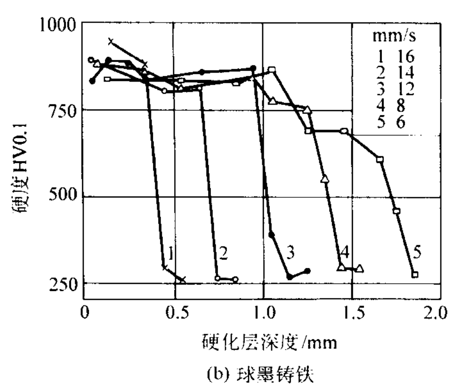
激光淬火可分为简单相变硬化和复合相变硬化过程。

1）简单相变硬化　简单相变硬化是对经初步成形或机械加工的材料表面进行的激光硬化。因其冷速远高于常规硬化工艺，激光硬化处理可对常规方法不能硬化的钢及合金（如碳含量为 0.2% 的钢）进行淬火硬化。处理后的显微组织基本上可分为三个区，即全马氏体硬化区、部分马氏体过渡区和未硬化的回火区。有时，在接近表面处会出现残留奥氏体。如果加热温度达到材料熔点，则会出现重熔的显微组织，通常是共晶相。应用中为获得尽可能大的硬化区，最低的变形，应限制热输入，以实现快速加热、大的温度梯度和快速冷却。激光加工参数对表面硬度分布的影响示于图 12.4-118。硬化层深度随激光功率密度的增加（图 12.4-118a）或激光扫描速度的降低（图 12.4-118b）而增加。应予注意的是靠提高激光功率密度来增加硬化层深度是有限制的。过高的能量输入会导致奥氏体过热，从而阻碍马氏体转变，形成马氏体和残留奥氏体的混合结构。其硬度、强度和疲劳性能远不如全马氏体组织。保持激光功率密度不变，在适当的激光扫描速度下，碳的溶解程度和奥氏体均匀化程度提高，可以获得最大硬度（图 12.4-118b）。激光扫描速度的降低使硬化区扩大，但是硬化层最大硬度下降。扫描速度的进一步降低致使表面硬度下降，原因即在于过热层中出现残留奥氏体。

硬化速率（cm²/s）是由材料的相变行为决定的。对于同样的加工参数，碳含量高的钢的硬化效果比低碳钢的好，原因是其马氏体相变温度低。所以若需获得与后者相同的硬化深度，可以提高激光扫描速度（加工速度）。这对选择材料时考虑低成本的硬化工艺是要考虑的。此外，硬度分布是随碳含量变化的。碳含量高的工具钢和珠光体铸铁比亚共析钢更易淬硬，故其过渡区硬度变化陡降。低碳钢的过渡区的硬度变化平缓；当其在激光硬化前经过正火处理时尤为如此。类似趋势也见于含强碳化物形成元素（如 Cr，阻碍奥氏体均匀化）的高碳钢。图 12.4-119 展示的是碳钢的硬度分布曲线。一般说来，若激光加工参数不变，碳含量的增加导致硬化层硬度和厚度增加。这主要是由于淬硬性的提高和奥



(a) 1053碳钢



(b) 球墨铸铁

图 12.4-118 激光淬火硬化层深度与激光功率和扫描速度的关系

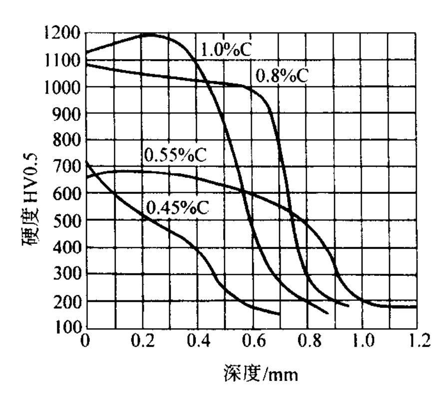


图 12.4-119 碳钢激光硬化表面层硬度的分布

氏体化温度的降低。图 12.4-120 比较了珠光体灰铸铁和 1045 号钢的硬化速率。在同样的激光功率和硬化深度下，灰铸铁的硬化加工速率明显高于后者，原因就在于其快速的相变和均匀化过程。

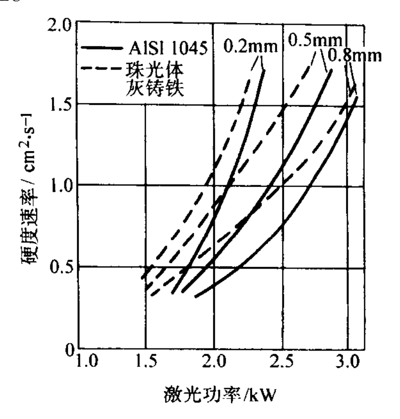


图 12.4-120 1045 号钢和珠光体灰铸铁的激光硬化加工速率

虽然高碳钢的硬化程度比低碳钢的效果好，但是硬化组织中通常含有大量的残留奥氏体。如果过共析钢的奥氏体化温度选在 γ 区 A_{cm} 线以上，残留奥氏体量会很高，从而使硬度降低。如果奥氏体化在 $A_1 \sim A_{cm}$ 的低温范围，残留奥氏体量下降，但是组织中存在未溶碳化物相。

在硬化中，激光扫描轨迹重叠或彼此相交会形成交叠区，其硬度、腐蚀性能和疲劳强度均不同于硬化组织。交叠区的马氏体组织会发生回火。激光扫描轨迹靠近另一马氏体硬化区，会使其中产生一定宽度的退火区。通常很短的回火时间即可使亚稳态的硬化组织发生分解，致使硬度下降。

对通常可由常规方法淬硬的钢而言，激光处理的硬度要比常规淬火的高 30%。这与细化的显微组织有关（碳化物无充分时间在奥氏体化期间溶解）。硬度增加的同时也伴以屈服强度、强度极限和耐磨性能的适当提高。

以珠光体为基体的灰铸铁的激光硬化效果也很好。很薄的硬化层即能使摩擦性能明显地得到提高。

应予注意的是材料表面温度应控制在熔点最低相的熔化温度以下。例如，共晶铁碳合金的激光硬化可能因存在低熔点（1 147℃）共晶相而发生熔化现象，故需对激光加工参数予以适当控制。

产生的残余应力（热应力和结构应力）取决于激光辐射的能量和几何条件。基材上光束轨迹经过的硬化区内主要为压应力，而光束轨迹之间则为拉应力。对马氏体不锈钢，在光束扫描轨迹表面的是压应力，而材料内部的是拉应力。两道轨迹行距的减小和部分重叠对形成复杂残余应力的分布有利，这是因为硬化区的局部回火所致。

一般来说，激光表面淬火后疲劳强度是增加的。接触性疲劳试验中出现的疲劳破坏机理与啮合表面的线接触或点接触中出现的经典微坑大不相同。疲劳破坏起源自硬化路径中的微裂纹，继而导致微裂纹网络间的破碎层的剥落。在暴露的基体中出现二次裂纹，其扩展导致微坑的形成。在弯曲态下，疲劳裂纹的扩展在硬化路径和基体间的交界处暂被中止，疲劳裂纹的数值有一个突变。在硬化路径内，裂纹率不高；回火区的裂纹率更低。

2）复合相变硬化　复合相变硬化是激光淬火与其他常规热处理、热－化学处理和热－机械处理的结合。即其可在如淬火、回火、退火的常规热处理后，或如渗碳、渗氮的表面扩散处理后，或机械强化后进行。金属材料经以上处理后，组织会发生变化，影响其后激光淬火的效果。如淬火态的组织在激光快速加热过程中，其奥氏体化的程度会得以提高，从而提高淬硬性。又如退火态的低碳钢经激光快速加热，原珠光体区域因奥氏体化完全而转变成高碳马氏体；原铁素体区域只发生部分奥氏体化过程而最终形成低碳马氏体和铁素体的混合组织。另外，组织的晶粒度亦影响激光淬火组织。粗大的晶粒在快速加热中难以实现奥氏体均匀化，因而淬火后的组织淬火性不均匀。

此外，激光淬火可在材料经过覆盖吸收层的预处理后进行。其目的是为了提高金属材料对激光的吸收率。这是通过涂层来增加激光辐照的吸收，使金属表面的自由电子发生振动和移动而将热能传入金属。由图 12.4-116 可见，波长为 10.6 μm 的 CO_2 激光材料对其吸收率仅为 5%左右，而经涂覆处理后吸收率可增大到约 95%。吸收层的预处理可通过化学或物理方法进行。这些方法包括表面拉毛、表面氧化、表面磷化；涂无光漆、碳素墨汁和胶体石墨；电振、热喷涂或物理真空沉积等。对涂层的基本要求是：在材料发生相变的温度范围内（如 800～900℃）短时不气化、不分解；对金



属无腐蚀性；附着性好且便于涂覆和清除；对人体无毒无害。复合相变硬化亦包括在激光淬火后再进行上述处理；或同时进行激光淬火和上述处理。例如，对正火的 1045 钢同时进行电弧和激光加热可得到比单独进行激光加热厚2.5～3倍的硬化层，且硬度可高达 56～62HRC。

如前所述，钢在激光淬火中发生马氏体转变。但是，根据激光束的能量密度和作用时间的不同、钢的性能和前期处理的不同，可获得不同的马氏体结构以及不同比例的其他相（碳化物、铁素体等）。经正火的亚共析钢，采用高的光束能量密度处理，在表面层下区会生成较大、规则分布的马氏体板条簇。这与常规硬化的情形类似。在稍深的区域可见愈加细化、不规则分布的马氏体。这种马氏体非常细小，在光学显微镜下难以分辨。显微组织中通常可见到珠光体。材料原始组织中珠光体区越多，最终组织中出现的珠光体量越大。珠光体的存在意味着该特定区域的温度没有超过 Ac_3。

亚共析钢经相应的激光淬火再进行软化退火后，表面层下区出现板条马氏体和残留奥氏体。在过渡区，主要相组元是极细的针状或板条马氏体，还有大量未溶解的碳化物。直接与钢的激光硬化区或再经激光硬化处理的常规的硬化和回火区相连的是一个较宽的回火区，硬度显著低于硬化区。回火效应在易回火的钢中最明显。这表征为硬度的缓慢增长。

经前期硬化和回火后再行激光硬化的钢，硬度分布是均匀的。而经前期正火再行激光硬化的钢，其硬度分布比其他原始热处理的钢波动大。硬度自表面处向芯部方向增加而后降低至芯部硬度水平。某些碳钢表面硬度的降低可能是因为该区中残留奥氏体的比例较大所致。

如果表面层相变硬化的条件保持不变，降低激光束的功率密度和缩短其作用时间，只会使所言各区向材料表层方向移动，而不会有转变性质的变化。对于相同的辐照参数，硬化深度是随处理材料的热导率的增加而增加；激光硬化钢的硬度随残留奥氏体的增加而下降。如果采用相同的激光加热参数获取硬化层的最大厚度是主要目的，推荐应用含提高热导率的合金化元素的共析钢，并在激光处理前进行热处理以获得索氏体组织。

采用前期热－化学处理再激光硬化的结合，可以改变硬度分布和扩散至表面层的合金化元素含量。图 12.4-121 示出含钛合金钢的硬度分布，分别为激光硬化和激光硬化后继辉光放电渗氮的处理。这样的结合提高了钢的渗氮能力，可得到厚而硬的氮化层。

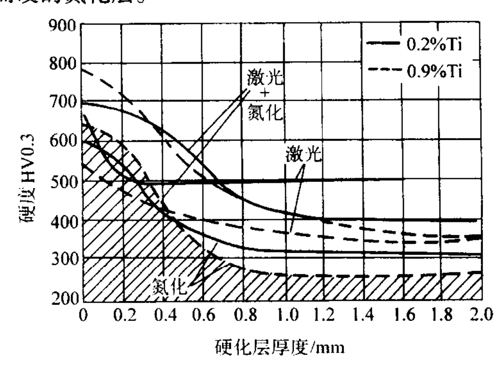


图 12.4-121 低合金钢激光硬化层的硬度分布

（4）激光表面淬火应用

激光相变硬化最突出的特点就在于不需对工件整体处理，而只对局部需耐磨的部位进行硬化。复杂结构的部件和难于接触而不能实现硬化的表面可以通过激光处理实现硬化。可进行激光相变硬化的零部件按形状分为平面类、圆环类、套筒类和轴类。按材料可分为黑色金属与有色金属，如硬化冷作工具钢、高速钢、结构钢，包括那些含铬和锰的钢种；碳含量低于 0.2% 的低碳钢、中碳钢、合金钢、装甲板钢、耐腐蚀钢、轴承钢、铸铁和铜合金等。

在制造工业，激光表面淬火已经得到广泛的应用，如发动机缸体和缸套、机床离合器、机床加工刀盘、纺织机械、成形刀具、阀门、阀座、模具、锯齿等多种机器零部件的局部硬化处理。在车辆制造工业，激光表面淬火的应用已经非常普遍。

美国通用汽车公司在 20 世纪 70 年代即已对齿轮转向器箱体内孔、齿轮、轴承座、离合器、阀座、曲轴、活塞环等进行了激光表面淬火加工，材料包含多种钢材和铸铁；采用的是不同功率的 CO_2 激光器，在零部件耐磨性、疲劳等性能的改善、生产效率的提高和费用的降低各方面均有显著收益。该公司的汽车动力转向箱体内壁的局部激光硬化是首先应用激光淬火于大批量工业生产制造的例子。材料为铁素体可锻铸铁的箱体上有一活塞内孔。活塞的往复运动对孔内壁造成磨损。采用激光淬火在内表面磨损最严重的部位处理出四条 1.52～2.54 mm 宽、0.25～0.35 mm 深的硬化带，使箱体内孔壁的耐磨性提高了 10 倍。硬化部分仅占整个箱体重量的千分之二；每件处理时间为 18 s；15 台 500～1 000 kW CO_2 激光器的日加工量可达 3 万余件。而运行费用仅为高频感应加热淬火或渗碳处理的 1/5。

发动机缸体、缸套是各种内燃机的组件。运输车辆的大修主要是根据发动机缸体、缸套内壁的磨损情况而定。以往提高灰铸铁缸体耐磨性的方法是在其上加镶合金铸铁缸套。时至今日，激光淬火用于发动机缸体、缸套硬化已是非常成熟的技术。通用汽车公司早在 1978 年就建成柴油机气缸套激光热处理生产线。采用 4 台 CO_2 激光器处理铸铁气缸套内壁，形成 2.5 mm 宽、0.5 mm 深的螺旋线硬化带。中科院北京大恒激光工程公司在 20 世纪 90 年代已采用 900 W 激光、以40 mm/s 的扫描速度处理发动机缸体内壁，硬化带宽 3.5 mm，深 0.25～0.3 mm，硬度达 63HRC，使缸体使用寿命提高 3 倍。西安内燃机配件厂采用了 1 400 W 激光，60 mm/s 的扫描速度处理缸套，单位处理时间仅为 2.0～2.5 min，其使用寿命提高 25%～30%。

我国第一汽车制造公司亦在 90 年代初对发动机汽缸体进行激光淬火，使发动机寿命提高 1 倍以上，行车距离超过 20 万公里。创造的经济效益达 1 324 万元/年。

对于要求一次激光扫描完成的高精度量具块规的处理，可以应用宽带均匀硬化技术。其技术构成包括千瓦级 CO_2 激光器、宽带扫描组合镜和淬火工作台。激光处理后的块规测量面硬度均匀，硬度不低于 1 000HV；硬化层深度大于 0.25 mm。块规的尺寸稳定性和测量面的耐蚀性均有提高。而且该工艺过程简单、便于实现生产自动化。

激光淬火处理也是提高模具的使用寿命的重要方法。采用 1.06 μm 固体激光处理 T8A 工具钢制冲头和 Cr12Mo 钢制模具，所用参数为脉冲频率 1 Hz，能量 30 J，离焦量 5 mm，光斑直径 4 mm，氩气保护。处理后的硬化层深度达 0.12 mm，硬度 HV1 200，使用寿命提高 4～6 倍。

表 12.4-6 列出一些较具典型的钢材和铸铁激光表面淬火加工参数以供参阅。

总的说来，激光相变硬化提高硬度的效果强于常规方法的硬化程度，并会形成有益的压应力而提高静态强度和疲劳强度，提高冲击强度和塑性、耐腐蚀性和耐磨损性能。例如，经激光硬化的 1045 钢的磨损比常规硬化的下降 10%。激光处理后的表面粗糙度相对于处理前没有改变。

最后应该提及的是，采用激光表面淬火处理时要充分利用其加工的优点所在。这样，在其他硬化处理方法不能提供满意的硬化效果的情况下，激光就显示出其独到的优越性而物尽其用。



表 12.4-6　CO_2 激光表面淬火加工参数示例

材　料	激光功率 /W	功率密度 /kW·cm^{-2}	扫描速度 /mm·s^{-1}	硬化宽度 /mm	硬化深度 /mm	硬　度	
						HV	HRC
20	1 000	4.5	25		0.2～0.36	344～380	
20	500	90	12	2.83	0.25	542	
45		63	48	3.8	0.83～1.42	572	
W18Cr4V	1 200	8	14.7			974	
W18Cr4V	1 000	3.2	15		0.52	927～1 000	
W18Cr4V	500	15	15	0.81	0.10	946	
GCr15	1 300	6.5	19.0	4.4	0.4		67
GCr15	1 200	3.4	19.0		0.45	941	
GCr15	1 000	3.2	20		0.16～0.28	494～473	
GCr15	500		14.7	1.0	0.3		64～66
40Cr	1 000	3.2	18		0.28～0.6	773	
T8	500	1.2	20	1.3	0.17	1 017	
T10	500	35	35	1.4	0.65	841	
T12	1 200	8.0	10.9			1 221	
T20	700	4.4	19		0.3	477	
T45	1 000	4.5	25		0.2～0.36	771	
W3Mo2Cr4VSi	500	6.0	30	1.07	0.5	980	
灰铸铁	1 000	2.0	14.7		0.29	678	
灰铸铁	1 000	6.5	19.0		0.4		63
HT 200	500	12.0	20	0.99	0.09	605～915	
QT600—3	500	12.0	10	1.74	0.35	800～1 056	

4.2　激光表面重熔

表面重熔是一组应用高能量密度能束，快速重熔基体材料表面层，随之发生快速结晶或非晶化的过程，有时称为完全重熔。激光表面重熔也称为激光重熔，是高能量密度激光束与金属交互作用，使金属表面局部区域在瞬间被加热、熔化，随之依赖于基材的热传导作用而快速凝固的过程。与电子束表面重熔相似，激光表面熔化按达到的效果亦分为重熔硬化、上釉、致密化。另外，也可用于整平。表 12.4-7 列出了相关激光表面强化方法所采用的激光功率密度和辐照时间范围。

表 12.7-7　典型激光表面处理所需的激光功率密度和作用时间范围

工艺方法	功率密度/W·cm^{-2}	作用时间/s
相变硬化	10^3～10^4	0.01～1
重熔硬化	10^4～10^6	0.01～1
合金化	10^4～10^6	0.01～1
熔覆	10^4～10^6	0.01～1
非晶化	10^6～10^8	10^{-7}～10^{-6}
冲击硬化	10^8～10^{10}	10^{-7}～10^{-6}

（1）重熔硬化

激光重熔硬化是在激光照射下使材料表面局部区域快速加热至熔化，随后借助于冷态的金属基体的热传导作用，使熔化区域快速凝固，形成组织结构极其细小的非平衡铸态组织。这种组织硬度高，耐磨、抗蚀性好。重熔硬化的主要目的是改善材料的原始组织，特别是获得弥散细化效应。通过激光重熔，材料表面层可获得细晶组织，并使显微组织中的沉积相等，诸如碳化物、石墨或氧化物，部分或全部溶解。快速结晶（冷速达 10^5 K/s）使它们不再沉淀或以不同形式沉积，因而得到过饱和的固溶体。这样，完全表面重熔通常伴以弥散相，如莱氏体的强烈细化以及晶界的净化。后一效应对抗腐蚀性特别重要。钢和铸铁除了可采用上节的激光相变硬化外，亦可采用重熔硬化。有色金属一般多以重熔硬化的方式实现表面硬化。

对于钢材，激光重熔硬化的表面组织分为几个区，即重熔硬化区、固态相变硬化区和回火区。重熔硬化区经历快速熔化与凝固过程，显微组织呈枝晶态，具马氏体结构。固态相变硬化区具有不均匀的组织，马氏体和残留奥氏体、碳化物紧邻重熔区，靠近母材的马氏体组元不变。这些组元是铁素体和渗碳体。在此区中马氏体弥散分布。回火区又称中间区，为回火马氏体或索氏体组织。对比激光表面淬火，重熔硬化在所需激光功率和处理可达的硬化层深度上均比前者大。图 12.4-122 表示两种硬化方法对 1018 钢处理中激光功率与层深的关系。

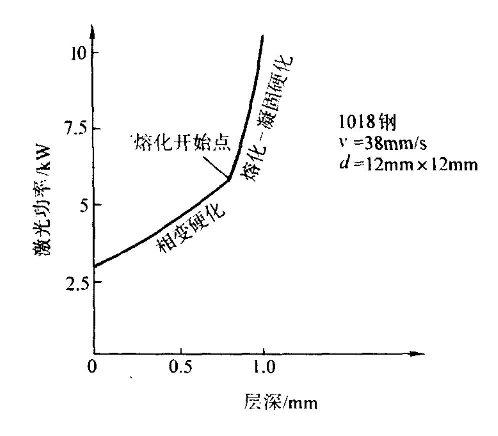


图 12.4-122　激光表面处理激光功率与层深的关系

重熔硬化在含铬中碳钢、工具钢、包括高速钢，以及结构不锈钢和轴承钢的应用上具有明显的优越性。激光重熔硬化对改善材料性能具有明显的效果。例如某些马氏体和铁素体不锈钢在硬度提高 1.5～4 倍后，工作寿命可相应延长数倍。在特殊情况下，这种工作寿命的延长可达 10 倍。经预

热处理后激光重熔硬化的高速钢其耐磨料磨损性能是原来的 1.5～3 倍。

由于一半以上的工具钢是高速钢类，因而，工具钢激光重熔硬化具有重要的意义。球化退火的 T10 工具钢经过 7.6 kW/cm² 功率密度、30 mm/s 扫描速度的激光重熔，得到的硬化层厚度为 1 mm。硬化区包括重熔硬化区、固态相变硬化区和过渡区。重熔硬化区的组织呈枝晶结构，为针状马氏体和大量的残留奥氏体；相变硬化区仅发生固态相变，为针状马氏体和残留奥氏体混合组织。相变硬化区的硬度接近 800HV0.1，略高于重熔硬化区的硬度。

激光加工参数，即激光功率密度或能量密度、激光扫描速度，是影响硬化处理的决定因素。应该注意，加工参数的范围变化也会引起加工方式的变化。图 12.4-123 展示了 W6Mo5Cr4V2 高速钢激光加工参数与硬化层深度的关系，以及激光重熔硬化与激光相变硬化的能量密度范围。例如激光能量密度超过 7.5 MJ/m² 时，硬化方式为激光重熔；在3.3～7.5 MJ/m² 激光能量密度范围则为相变硬化。

无钨的碳化物粉末制高速钢（烧结粉末冶金高速钢）亦可进行重熔硬化，这与碳化钛烧结粉末冶金工具钢的处理方法相似。总之，硬化处理的钢具有更均匀的化学性质和更细的组织。此外，经硬化处理的钢还具有更高的冲击强度、适宜的残余硬力分布和疲劳强度。某些热作工具钢经重熔硬化后的寿命可以延长至原来的 250%。

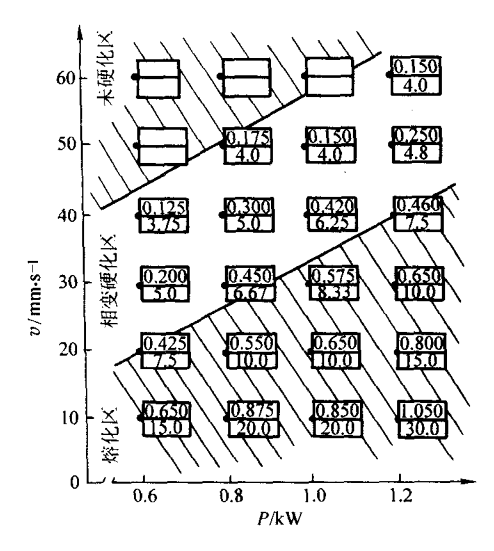


图 12.4-123 W6Mo5Cr4V2 钢激光加工参数与硬化层深度的关系

P—激光功率；v—扫描速度；矩形框内上部数字为硬化层深度（mm），下部为激光能量密度（MJ/m²）

GCr15 钢是轴承、模具、量具等零件的用材，国内外均对其进行了大量的激光硬化处理研究。原始状态为淬火加低温回火组织的 GCr15 钢，在激光功率 2 500 W，光斑尺寸 14.5 mm×1.5 mm、20 mm/s 扫描速度条件的激光重熔后，其重熔硬化区为胞状组织，由板条马氏体、大量的残留奥氏体和分布在奥氏体基体上的大量弥散析出的碳化物组成，硬度约为 930HV0.2。相变硬化区的组织为针状马氏体、残余奥氏体和未熔碳化物，硬度超过 1 000HV0.2。过渡区的组织包含回火马氏体、回火屈氏体、回火索氏体和未熔碳化物。过渡区的硬度随组织的所在的层深而变化，最低值约为 400HV0.2，低于原始组织的硬度。

众多试验研究表明，激光重熔与热处理相结合，可以大大提高表面层的硬度。低碳结构钢渗碳 1 mm 重熔硬化后，硬度提高了 25%，而且硬化层深度也提高了一倍。含碳达 0.2%的碳钢和低合金钢渗碳达 0.7%～0.9%C 并镀以 TiN 涂层，经激光重熔硬化后增加了附着力，880～900HV1 的硬度层达 0.5 mm。W18Cr4V 是工业常用的高速钢，激光硬化前经过 1 260℃淬火和三次 560℃回火处理。激光重熔的硬化参数为激光功率密度 18 kW/cm²、扫描速度 12 mm/s。激光重熔硬化层呈枝晶结构，枝晶内为孪晶马氏体和少部分位错马氏体；枝晶间有碳化物和富 W、V 和 Cr 的残留奥氏体。获得的重熔硬化层的硬度约为 900HV0.1。20 和 45 钢重熔硬化后疲劳极限下降。纯镍和含硅、钛、锰、镍和铁的铝合金经重熔后，耐磨料磨损性能得以改善。

激光重熔硬化的一个重要应用方面是对铸态合金零部件的表面处理，如灰铸铁、球墨铸铁、铸态铝合金等。

灰铸铁激光重熔硬化区基本上由重熔硬化区、相变硬化区和过渡区组成。灰铸铁激光重熔会使组织中的石墨发生完全溶解，在重熔硬化层中出现硬质点。材料表面出现一层细晶的准莱氏体。它由极细的沉淀碳化物、马氏体和残留奥氏体组成，不同于灰铸铁中由珠光体和沉淀碳化物构成的莱氏体组织。在重熔硬化层下是相变硬化区，由部分溶解的石墨片和硬化组织组成。过渡区则为含有片状石墨的不完全硬化组织。灰铸铁表面激光重熔后，重熔区域的硬度比固态相变硬化区的硬度低。经 400℃回火后，重熔区域的硬度会得到提高。重熔硬化的深度可达几毫米。铸铁的表面硬度甚至可达 1 200HV0.1。硬化处理过的铸铁耐磨损、耐腐蚀。硬化层中的应力通常为压应力。灰铸铁重熔硬化广泛应用于汽车工业，用以强化滑动环和发动机气缸、汽轮机部件、凸轮和齿轮，使得工作寿命延长数倍。以 HT200 为例，激光功率密度为 4.8 kW/cm²，扫描速度为 16 mm/s，重熔区硬化层的平均硬度约在 900HV0.3，深度约为 0.2 mm。其下的相变硬化区的硬度在 820～860HV0.3 的范围，深度约为 0.8 mm。

球墨铸铁经激光重熔后也形成类似三个区域。重熔硬化区为均匀细小的莱氏体、针状马氏体和残留奥氏体的混合组织；相变硬化区为马氏体、残留奥氏体和石墨球的组织；过渡区则由部分马氏体和原基体组织构成。珠光体球墨铸铁和奥氏体－贝氏体球墨铸铁在 7.6 kW/cm² 功率密度、20～25 mm/s扫描速度的激光处理下熔化层深度约为 0.25～0.4 mm，表层硬度约为 800HV0.1；相变硬化层的厚度约为 0.75～0.85 mm。铁素体球墨铸铁在 5.1 kW/cm² 功率密度、16 mm/s 扫描速度的激光处理下熔化层深度约为 0.2 mm，表层硬度约为 930HV0.1；相变硬化层的厚度约为 0.35 mm，平均硬度约为 800HV0.1。

铝合金的激光重熔硬化主要应用于铸态铝合金的组织细化。目前，采用激光重熔硬化处理的铸造铝合金主要是铝－硅系合金。一方面是这类合金综合性能好，应用广泛；另一方面是由于这些近共晶成分的合金经激光重熔后可以获得显著的强化效果。由于铝合金对 10.6 μm 波长的 CO_2 激光的反射率极高，激光能量的大量反射不仅造成铝合金的激光表面熔化处理十分困难，而且反射光注入谐振腔将影响激光器的正常稳定工作，甚至导致谐振腔损坏。因此在对铝合金进行激光表面熔化处理前必须对铝合金表面进行预处理，以提高铝合金表面对激光的吸收率。

预处理方法包括表面粗糙化、氧化、磷化和采用涂料。对于铝合金而言，氧化法是不合适的，因为这将使熔化区产生气孔和氧化物夹杂。表面粗糙化可采用砂纸打磨，也可以采用喷砂处理。这种表面粗糙化方法不仅可以提高表面对激光的吸收率，而且还可以破坏表面的氧化膜，起到防止熔化层出现气孔的作用。磷化法在钢表面相变硬化处理时被广泛采用，用于铝合金的重熔硬化处理也可以获得较好的效果。研究表明，磷化法还可以防止铝合金中硅的烧损。

用于铝合金激光表面硬化处理的涂料主要是各种金属或非金属氧化物、石墨等。在各种涂料中，以 SiO_2 为骨料的

涂料对于铝合金的重熔硬化是比较理想的。SiO_2 不仅对 CO_2 激光具有高的吸收率，而且由于 SiO_2 熔点低、密度小，熔化后液膜可以对激光熔池起到保护作用，防止硅的烧损，并获得较好的表面质量。

由于铝合金的激光重熔硬化机制主要是细晶强化和固溶强化，因此工艺参数对强化区性能的影响主要是通过熔池的冷却速度来实现。故而在选择激光处理工艺参数时，应尽可能采用高功率和高的扫描速度。图 12.4-124 所示为 ZL108 合金不同扫描速度时硬化层的显微硬度的分布。由图可见，扫描速度越快，硬度越高，但相应的硬化层越浅。激光处理后，采用合适的时效工艺，可以进一步提高强化效果。图 12.4-125 所示为对 ZL109 合金激光处理后在不同温度的时效曲线。

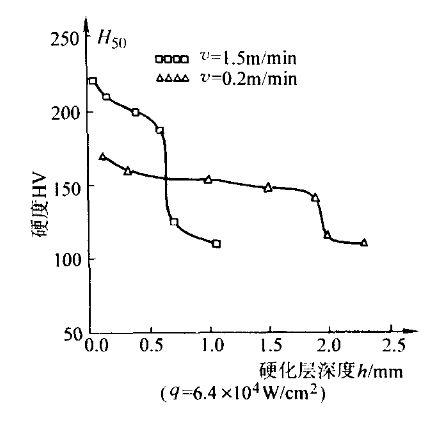


图 12.4-124 焊接速度对硬化层显微硬度分布的影响

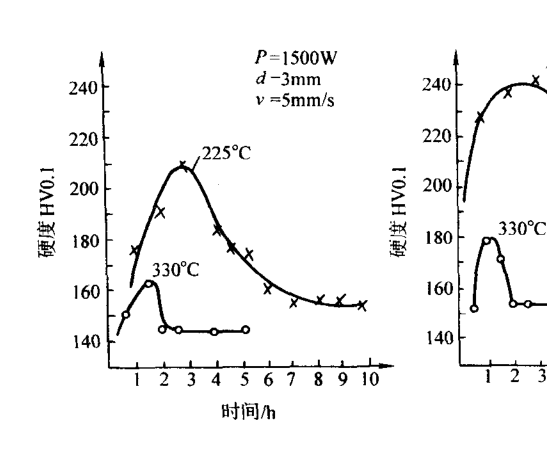


图 12.4-125 ZL109 激光强化区的时效曲线

研究表明，激光重熔处理后的铝硅合金的硬度与硅含量有关。亚共晶铝硅合金（如 ZL104）硬度提高 20% ~ 30%，其耐磨性可以提高 1 倍。共晶铝硅合金（ZL108，ZL109）硬度增加 50% ~ 100%，而过共晶铝硅合金硬度的提高则可超过 100%。例如，为提高汽车铝质发动机缸体表面的耐磨性能，采用激光重熔硬化处理缸体材料 AlSi8Cu3，获得的重熔硬化层显微硬度达到 205HV，较基材硬度（104HV）提高 1 倍。

此处以铸铝硅合金（ZL108）为例分析激光重熔处理后重熔硬化区的组织特点。该合金的主要化学成分为：11.0% ~ 13.0% Si，1.0% ~ 2.0% Cu，0.4% ~ 1.0% Mg，0.3% ~ 0.9% Mn，Al 余量，属于共晶成分合金。铸造组织为典型的金属－非金属共晶组织，在 Al 基体上紊乱地分布着 Si 的枝晶。采用激光重熔处理后，其组织比处理前的铸造组织细化了几十倍，显微组织形态也变成由 Al-Si 共晶包围 α-Al 基固溶体树枝晶的亚共晶组织；其中 α 相所占的体积达 40%左右。对含稀土（RE）ZL108 铝硅合金激光重熔处理（激光功率1 200 W，光斑直径 3.5 ~ 6 mm，扫描速度 7.5 mm/s）的组织分析表明，重熔处理使初生铝枝晶和共晶组织得到显著细化，二次枝晶间距仅 2 ~ 5 μm。而且，重熔硬化区内的稀土元素的分布均匀性也得到明显改善。其结果是重熔区硬度得到提高，激光重熔组织也表现出良好的高温稳定性。

过共晶铝硅合金经 3.1×10^4 kW/cm² 功率密度、40 mm/s 扫描速度的激光重熔处理，自表层向下形成重熔硬化区、中间过渡区。重熔硬化区内粗大的块状初晶硅全部消失，获得细粒状的初晶硅（2.5 ~ 3.5 μm）和明显细化的共晶组织。这是由于激光快速加热熔化消除或减小了粗大的有害相，而高速冷却所形成的极大的过冷度提高了结晶的形核速率，从而使初晶硅、共晶硅和 α-Al 晶粒均获得极其明显的细化。图 12.4-126 所示为过共晶铝硅合金激光重熔处理后显微硬度分布曲线，可见重熔硬化区（图中熔化区）的显微硬度明显高于基体的显微硬度。其主要原因就在于细晶强化和固溶强化。

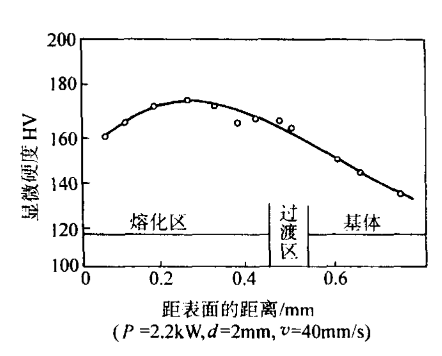


图 12.4-126 过共晶铝硅合金激光熔凝处理硬度

（2）激光上釉

激光上釉（玻璃化或非晶化过程）的研究非常有限。上釉，即获得非晶态表层，需要的冷速比通常连续 CO_2 激光所至的冷速要大一个数量级。因此，釉化常用 Nd-YAG 或准分子激光。所得到的非晶层很薄，一般为 20 ~ 40 μm，且表面凹凸不均匀。采用特殊的冷却方法可使连续 CO_2 激光的应用成为可能。这样得到的表面好，玻璃层的厚度加深。所需的功率密度为 10^6 W/cm²，加工速率为 1 m/s 或更高。在非常高的冷速下，熔化金属的黏度会变得足够大，从而防止晶核形成。因而合金不会结晶而是以无序态凝固，形成具玻璃质地的非晶态物质。

不是所有合金都具有非晶化倾向。有非晶化倾向的合金



必须具有一定的化学成分和与该成分有关的非晶化速率。例如，对 PdSiCu 合金该速率约为 100 K/s，对纯锗或镍该速率约为 10^{10} K/s。该非晶化速率是由黏度与温度的关系、结晶范围的情况、晶核长大速率和其他因素决定的。非晶或细晶态组织有可能在以下一些情况下获得。

1）合金成分靠近共晶点，含有饱和的由金属和非金属组成的共晶组织

① 金属与非金属。由周期表中第 I 族（Ag，Au）和第 VII 族金属（Fe，Ni，Co，Pd，Pt，Rh）与非金属如 Si，Ge，P 和 C 组成，其中共晶含量通常为 20%～25%。这些合金在较低的冷速下（10^5～10^7 K/s）会变为非晶。

② 金属与稀土金属。由正常价金属（Ag，Au，Cu，Al，In，Sn）与稀土金属（La，Ce，Nd，Y，Gd）组成。共晶含量达 20%，很容易形成非晶态。

③ 金属与难熔金属。例如，Fe，C，Co，Ni 与 Ti，Zr，Nb，Ta。当冷速超过 10^7 K/s 时即可形成非晶。

2）过共晶合金

① 基于 Te（碲）与 Ag，Ga，Cu，In 的合金。该类合金不会形成低熔点共晶，具有非金属键的特点。

② 基于铅和锡的合金。Pb-Sn，Pb-Si，Pb-Ag，Pb-Au，Sn-Cu。共晶位于靠近低熔组元一侧。只有当冷速大于 10^8 K/s时才有可能形成非晶态。

非晶合金具有高强度和硬度。例如，FeBSi 合金在非晶化之前，硬度为 3 500～5 800 MPa，非晶化后为 7 100～11 700 MPa并仍然保持相当高的塑性。尽管在强度拉伸时表现出脆性，该类合金在压应力和弯曲应力下仍允许足够的变形，可达 50%。在低温下，其强度大为下降，并且合金表现出优秀的耐腐蚀性。某些合金亦具有特殊的磁学性能。不含磷的非晶合金耐辐射性能好。某些激光非晶化的合金会出现裂纹网络。

许多不同种类的合金已用脉冲激光实现了玻璃化。其中有 FeCSn，CuZr，NiNb，FeBSi（$Fe_{80}B_{16}Si_4$，$Fe_{77}B_{19}Si_4$），FePSi（$Fe_{83}P_{13}Si_4$，$Fe_{79}P_{17}Si_4$），$Fe_{72}B_{14}C_{10}Si_4$，$Fe_{73}P_{12}C_{11}Si_4$，FeB。例如在三重激光上釉的 $Fe_{83}B_{17}$ 合金表面生成一种三区结构，即均匀微晶、非均匀微晶和金属玻璃，$Pd_{77}Si_{17}Cu_6$，$Fe_{74.5}Cr_{4.5}Si_{2.1}$，$Fe_{81}B_{13.5}Si_{3.5}C_2$。

亦有一些称为重上釉的方法，即用激光重熔诸如金属玻璃条等。

可以预见，用提高非晶化倾向的元素（如 B 或 Si）进行钢与铸铁的合金化有广泛的前景。这一过程可分两步进行。第一道激光用于合金化，第二道激光（采用不同参数）用于上釉。

激光上釉的应用不多，但可预见该领域会有长足的发展，主要在提高耐摩擦磨损性能方面。这基本上是对磁型元件，也包含装配部件和在严重腐蚀情况下工作的设备。

(3) 致密化（愈合修复）

致密化是表面层、沉积涂层或涂层加表面层的重熔过程，目的是在一定深度增加材料的密度。这通常包括减少气孔、去除诸如划痕、起层、裂纹和开放气孔等表面缺陷。此过程还致使表层显微组织均匀化，这对预期经受塑性变形的材料而言尤为重要。另外，致密化还伴以残余应力的变化；对有涂层的情况，还可得到比单一喷涂好的涂层和母材间的金属键结合。致密化过程需要相对较低的功率密度和扫描速度，这使得熔化材料中的气体有时间从激光致熔的熔池中逸出。致密化的一个作用是提高硬度和改善表面粗糙度，提高摩擦性能、耐腐蚀性能和装饰性。在特殊情况下，也会改善真空性能，例如表面层脱气。激光致密化后，材料的气体含量比未经激光处理的材料降低 66.7%～92.8%倍。

激光致密化可用于处理下述材料的表面。

① 含碳化物的烧结钢。例如某种含 10%～20%碳化钛的烧结碳钢经激光致密化后，除了减少气孔外，其硬度、强度和耐磨料磨损性能均较未经激光处理的烧结粉末冶金材料高。

② 电弧、等离子或爆炸方法制作的热喷涂层。例如，高压压缩机曲轴材料的修复电弧喷涂层经表面重熔的激光致密化后，其轴颈的磨损率比未经修复处理的下降了 66.7%～80%倍。等离子热喷涂层的激光致密化已用于以下涂层：钴基（CoCrWC）；镍基（NiCrBSi、NiCrWC、NiCoCrAlY）；铬、钴或 NiAl 的涂层；等离子热喷涂镍基和氧化物基铸态合金，如 Al_2O_3、TiO_2、ZrO_2、合金 CoCrWC、NiCrBSi、NiCrWC；金属陶瓷，如 B4C-Al，厚度达 200 μm，重熔后硬度比未重熔的涂层高 26%～43%。激光致密化也已成功地应用在气孔少、爆炸热喷涂层。喷涂材料用于耐热合金如 NiCr、NiAl、NiCrAl 以及 Ni、Cr、B、Si、WC-Co 和 WC-Ni 的复合物。若要大幅度地提高耐腐蚀性能，热喷涂层重熔的深度应为其厚度的 20%～50%。

③ 电镀层。此类处理是为去除划痕和裂纹。

(4) 整平

激光表面整平所用的加工参数范围与重熔硬化相同。经受整平的显微组织有与重熔硬化相同的相和组织转变。但这些转变不是该过程的主要技术目标。激光表面整平的主要目的是减小表面粗糙度和改变表面不均匀的轮廓。作用机理是热表面张力引起对流，熔融材料发生流体的动力混合而实现整平。该过程是在熔化材料的熔池中形成一个大的温度梯度和相应的表面张力梯度；熔池中的压力变化引起液体的快速环流（如熔融铁的环流的速度可达 150 mm/s）。但该环流仅限发生在比整个熔化层深度薄的区域，因此导致熔池表面形状的变化。

激光表面整平的最有效因素是激光功率密度。在 5×10^3～5×10^4 W/cm^2 的功率范围内加工可以获得比机加工更平整的表面。重熔浅熔深的表面层，推荐用小的功率密度和大的激光光斑直径。这是因为在此条件下对流的旋涡被分解为一系列小涡旋而有利于整平表面。较低的激光扫描速度也有利于获得更好的表面轮廓，粗糙度更低、凸凹的曲率半径更大。

熔池中加入减小环流速度和方向的特殊添加剂也会影响凸凹的轮廓。例如，硫沉积于钢表面，环流的方向会与表面沉积碳的效果相反。加硫和碳的混合物，熔池中会出现小的旋涡，因而得到更整平的表面。然而，这种方法不仅引起表面几何参数的变化，也带来化学成分的改变。因此，该方法就是由合金化所致的整平。

钢及合金的激光整平可作为独立的处理进行，或成为重熔硬化、激光致密化、表面重熔工艺后的最后工序。

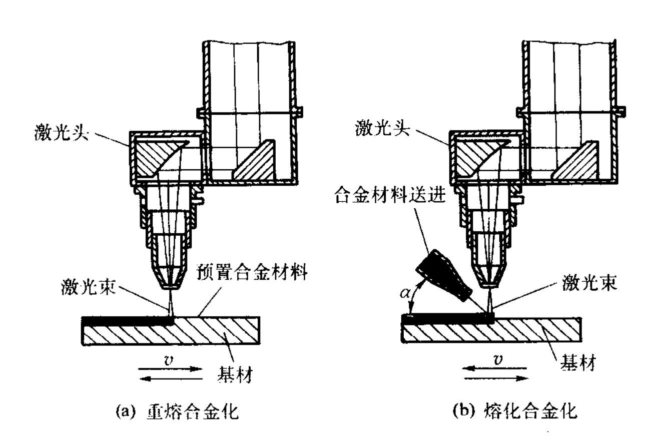
4.3　激光表面合金化

激光表面合金化是一种通过改变材料表面成分来实现激光表面改性的技术。它是应用激光辐照加热工件，使之熔化至所需深度，同时添加适当合金化元素来改变基材表面组织，形成新的非平衡微观结构，从而提高材料的耐磨损、耐疲劳和耐腐蚀性能。合金化的表面层与基材形成冶金结合。与普通电弧表面合金化和等离子喷涂合金化相比，激光表面合金化的优越性主要体现在可以准确地控制功率密度和加热深度，工件的变形量小；可实现材料局部和难于接近部位的合金化；可在不规则的工件上获得均匀的合金化深度；加工过程快。

表面合金化常用激光源有 CO_2 激光、Nd:YAG 激光等。连续波和脉冲型激光均可用于激光表面合金化；调 Q－开关型激光可在瞬间获得高峰值功率脉冲，也可采用。选择激光

源时需要考虑激光的输出功率、光束直径、光束模式、波长、脉冲宽度和频率。其他表面合金化的工艺要素包括形成预期光束形状的光学积分器、激光多道搭接扫描、工件移动速率、合金化元素的供给方式以及基材预热情况和表面状态。

由于金属材料的光反射和高热导率，表面合金化所用的激光功率要求较高。对如陶瓷和聚合物的非金属材料而言，激光功率则可相应降低。如本章第 1 和第 2 节所述，合适的激光表面合金化的功率密度在 $10^4 \sim 10^6$ W/cm²。激光束横向电磁（TEM）模式可表征为四种，即高斯模式、多模式、矩形模式和凹顶模式。其中后三种模式的激光束适合于表面合金化，可以实现均匀的熔深和高合金覆盖率（即合金化熔池宽度与扫描速率的乘积 cm/s)。而高斯模式更适于切割和焊接。应用光束整形积分镜对激光光束整形，可以获得能量均匀分布的矩形光带，适于大面积激光熔覆。合金化元素的供给可采用镀覆技术、冶金结合技术或扩散技术的预置方式，或送粉或送气的同步送进方式。根据合金化元素添加至熔池的方法，合金化可分为重熔合金化和熔化合金化两种过程（图 12.4-127)。



(a) 重熔合金化　(b) 熔化合金化

图 12.4-127　激光表面合金化示意图

(1) 重熔合金化

重熔合金化是一个两步的过程，即先在基材表面预置合金化材料，而后进行激光辐照使其和基材表层重熔。通常，重熔表面层的厚度与熔覆的合金化材料的厚度相当，也即混合系数约为 0.5。重熔从表面的合金化材料开始，并通过对流和传导向基材表面层扩展。结果是合金化材料完全熔入基材材料。

激光表面合金化所用的功率密度在 $5 \times 10^4 \sim 10^6$ W/cm²，比用于激光硬化的功率密度大。合金化所用的时间在十分之一到千分之一秒的范围内。功率密度越大，重熔的深度也越大。大的功率密度会导致等离子的形成和材料的蒸发。

重熔合金化过程总是伴以等离子体的出现和材料的蒸发。等离子体一方面屏蔽表面，影响激光的进一步加热。另一方面又与熔化的金属熔池反应，产生压力并引起熔化材料组元的运动。这会在熔池内激光束导入材料的位置，形成一个锥形坑。该锥形坑界面受来自下方的流体净压和来自上方的蒸气压作用，二者形成一非稳态平衡。激光束与被加工物体相对移动影响该非稳态平衡状态。在合金化过程中，锥形坑向尚未熔化的材料方向移动。在移动锥形坑的后面，蒸气压造成金属的不连续熔入。结果在熔融表面出现类似焊缝的特征波纹。

由于等离子体对熔池有两个方面的影响，可以采取不同的方法以减小其对熔化材料的作用。例如用加热的中性气体吹走等离子雾。其中气体加热是为了不影响能量的损耗。又如在吹走等离子雾的同时，用一套平面镜或一个半球面镜将激光辐照反射至被处理的区域。其中保护气体的流动自然也保护激光头的光学系统免于加工中产生的气体、蒸气和固体粒子的沉积。

合金化过程可经一道或数道激光束扫描来完成。合金化材料可用多种方法预置在基材上。这包括喷漆、悬浮物喷涂、黏性粉末或膏体（含有合金化的黑色粉末冶金合金、碳化硼、碳化钨、碳化钛和硼砂）覆盖、热喷涂（火焰、电弧、等离子和爆炸)、气相沉积、电沉积、薄膜、片、条或丝，或放电加工（EDM)。沉积层厚度在几微米到 100 多微米的范围内。

由于粉末的激光辐射吸收系数较高，粉末冶金材料的激光加热效率比固体材料大，通常可达 0.6。基材表面粗糙度也有比较重要的作用。表面粗糙度的增加会改善粉末材料对基材的附着，因而有助于合金组元向熔池的过渡，导致粗糙表面的快速熔化。

合金组元亦可由熔体材料输入基材，即合金化元素在激光作用之前呈液态。这种过程又称为激光液态合金化。激光液态合金化工艺很简单，直接把工件放人合金化液体中用激光辐照即可。待合金化的基材置于合金液体中（图 12.4-128)，激光束通过液体中的一个蒸气或气相通道到达基材表面并对其加热。在表面上，通道拓宽形成一个半球面的空间，其中充满合金化液体的蒸气，反射原来基材熔池反射的辐照。这种所谓激光液态合金化可用于渗碳和渗氮。例如在激光液态碳化中，渗碳材料多为含碳的溶液，常用的渗碳剂有已烷、乙炔、甲苯、四氟氯碳、石油等。激光液体渗氮过程可在液态氨中进行。如对 Ti 和 Fe 进行激光渗氮，可将其置于液氮或氨水中采用准分子激光辐照。

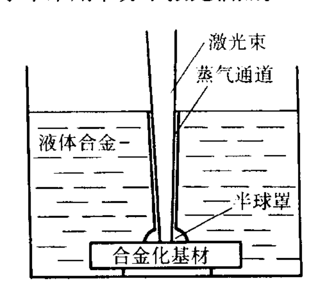


图 12.4-128　激光液态合金化示意图

在合金化中要根据合金化元素类型和合金化的深度要求妥善选择加工参数。随激光功率密度或脉冲的能量密度的提高，加工速率（工件相对于激光束的移动速度）和脉冲持续时间的增加，合金化的区域增加而合金化的浓度下降。随合金化层深度的增加，合金化的区域下降而合金化元素的含量增加。应该注意的是当光束路径重叠时，基材上再热区域的硬度下降远大于重熔硬化的类似情况。

脉冲加热的重熔合金化的平均层厚为 0.3～0.4 mm，而连续加热的为 0.3～1.0 mm。合金化后，波纹的高度为 20～100 μm，通常需要打磨加工。

最常用的合金化组元有非金属、金属和各类化合物。

非金属合金化组元包含碳、氮、硅和硼，合金化则冠以相应的名称，如渗碳、渗氮等。

激光渗碳采用含石墨或炭黑的溶液。如其溶于丙酮、乙醇或其他溶剂或溶于漆中，诸如含活性添加物氯化铵或硼砂的酚醛树酯。或其溶于碳氢化合物或含碳溶液，如已烷、丙酮、甲苯、四氯化碳、植物油等。渗碳是为了提高低碳钢的硬度。

激光渗氮采用含铵盐、尿素的膏体，气态或液态的氮。渗氮工艺应用于钢，亦包括钛、锆、铪或它们的合金，以提



高硬度、耐摩擦磨损和高温性能。

激光渗硅采用含硅粉末的膏体或溶液（如硅胶 H_2SiO_3 悬胶液），以提高钢的耐高温、腐蚀和摩擦磨损的性能。

激光渗硼采用膏状混合物，包含硼粉、无水硼酸（B_2O_3），碳化硼 B_4C，硼砂 $Na_2B_4O7 \cdot 10H_2O$，硼铁和添加物如胶体。渗硼是为了提高金属的硬度和耐磨料磨损性能。

金属组元包含钴、铬、锡、锰、铌、镍、钼、钨、钽、钒及其合金，如 Cr-Mo-W，Ni-Nb。金属重熔合金化的一个不利方面是过饱和固溶体的形成。该过饱和固溶体远远超出平衡态的固溶度。金属重熔合金化中亦有可能形成金属间化合物。应用金属及其合金的合金化会改变黑色金属、铝、钛和铜合金的力学性能。

化合物主要为难熔金属的碳化物，如 TiC、NbC、VC、TaC、WC、Nb_2C、Ta_2C 或这些金属的合金碳化物，通过热喷涂和放电沉积而成，或以膏体（粉末 + 水玻璃，粉末 + 硅酸盐胶等）形式存在。

合金化应用于金属和合金，主要是钢和铸铁，通过添加组元来提高耐热性、耐腐蚀性、耐磨料磨损和耐侵蚀磨损性。这些组元包括：单一元素 Mo、W、C、Cr、B、Mn、Ni、Co、Zn、Cd、Si、Al 和这些元素的复合物，如 B-C、B-Si、Co-W、Cr-Ti、Fe-Cr、C-Cr-Mn、Al-Cr-C-W；合金，如 Cr_2C_3、Cr_3C_2-$NiCr_2$、WC-Co；氧化物，Cr_2O_3、TiO_2、B_2O_3。采用复合组元比单一元素合金化所得到的性能好。

应用中最常见的是不同种类钢材的合金化。结构碳素钢和低合金钢可用碳、铬、钼、粉末冶金碳化物如 WC、TiC、或 WC-Co 的混合物、铬膏、硼，通过电解或涂膏预置表面。例如，含碳 0.2%的碳钢经合金化后显微硬度从 2.5 GPa 提高到 8.5 GPa，合金层厚达 0.4 mm。工具钢可用硼、碳化硼或与铬的复合物（75% B_4C + 25% Cr），不同复合碳化物、钨、碳化钨和碳化钛、铬或硼化钒、碳化钒或 Mo-Cr-B-Si-Ni 复合物实现合金化。合金化仅仅应用在机器部件或工具的关键部位，如压模或刀具的切割刃处。

重熔合金化通常用于铸铁，特别是灰铸铁和高强度铸铁。其合金化成分用 Fe-Si 粉末、碳（碳含量可达 22%，以提高耐侵蚀磨损性）、硼、硅、镍及其合金和铬。

铝合金的重熔合金化也有好的效果。Al25 合金用 NiCr、FeCuB 或 NiCrMo 粉末基膏体的合金化，使硬度和耐磨料磨损性大为提高。D16 合金采用碳化物如 B4C、Cr_3C_2、B_4C + Cr、B_4C + Cr_3C_2 或 B_4C + Cr_2O_3 + CaF_2 复合物也有类似效果。Al-Si 合金用镍、铬、铁、硅和碳的粉末合金化明显提高了耐热性。与之类似，采用 Fe、Fe + B、Fe + Cu、Fe + Cu + B 粉末与硝基清漆釉的混合，经刷涂预置表面后合金化，Al-Si 合金的硬度显著提高，尽管重熔区的合金分布不均匀。

激光重熔钛表面的铬、锰、铁或镍电镀层的合金化，也使表面层硬度从钛基材的 1 500 MPa 提高到合金层的 5 500 ~ 10 000 MPa。有关工作表明，激光硬化的 WT3-1 钛合金硬度可较原合金提高 1.1 ~ 1.6 倍。若用 Al_2O_3、FeCr、BN 粉末等或过渡族金属的硼化物和碳化物（如 Mo_2C、Mo_2B_5、WC、W_2B_5、VB_2、B_4C、B_4C + CaF_2）与铬的混合，硬化效果可进一步提高。

(2) 熔化合金化

熔化合金化的目的与重熔合金化一样，是为得到一层性能优于基材和合金化材料的合金表面。熔化合金化是单一过程，即在激光束辐照加热基材产生熔池的同时加入合金化元素。合金化元素可以是全部或部分固溶于基材的固体颗粒（粉末或膏体）或气体。熔化合金化需用连续波激光完成，以保证合金化材料是在不间断的激光辐照下进入熔池。

粉末态的合金化材料在激光合金化的应用中非常普遍。相应的同步送粉法特别适用于输入硬质粉末合金。送粉式合金化是采用专用的送粉装置将合金粉末直接送入基材表面的熔池内，使添加合金元素和熔化同步完成。在激光粉末熔化合金化过程中，基材和合金化材料同时熔化。合金化材料的固态颗粒在激光辐照下得以加热，并可能在进入激光束的一瞬就已熔化；未完全熔化的合金颗粒则落入基材熔池而熔化。

添加的粉末可为单一材料也可为数种材料的混合。粉末输送应有气体保护，防止氧化。但应注意气体可能会使合金层产生气孔。粉末熔化合金化所用的粉末应均匀、细小。所用的粉末包含硅、铝、碳化钛、碳化钨、含钴碳化钨、氮化硼和钴铬钨合金等。被合金化的材料包括钢，特别是工具钢，以及钛。

钛用硅合金化时会形成金属间化合物，如 Ti_5Si_3，使硬度提高（20% Si 可使硬度达 600 HV）。用铝进行钛合金化会形成铝化钛 Ti_3Al、TiAl 和 $TiAl_3$，提高其耐氧化能力。

工具钢可用碳化钛、碳化钨、含钴碳化钨、氮化硼和钴铬钨合金以及哈氏合金（50% WC + 50% NiCrSiB）进行合金化。提高耐热耐腐蚀性的钴铬钨合金也被用于奥氏体不锈钢和低碳钢的合金化。其中碳钢的钴铬钨合金层的抗拉强度最高。钴铬钨合金层的厚度一般为 0.3 ~ 1.0 mm。

轻金属铝合金的激光表面合金化不仅可以提高表面强度、硬度等性能，而且可以利用激光合金化技术，在结构铝合金表面制备出与基体冶金结合的具有各种优良性能的新型合金表层。为了使合金化元素对铝合金基体产生强化作用，引入的合金元素必须与铝基体满足液态互溶、固态有限互溶或完全不溶的热力学条件，这样才能在激光照射后的快速凝固条件下达到固溶强化、沉淀强化或第二相强化等效果。

在众多的合金化元素中，Si 和 Ni 是最常采用的两种合金元素。Si 可溶于铝中形成过饱和固溶体，产生固溶强化效果，同时还可以形成大量弥散分布的高硬度的 Si 质点（1 000 ~ 1 300HV），从而可大大提高耐磨性。在铝合金表面进行加入硅的激光合金化中，硅粒子有两种方式弥散分布，即未熔硅粒子对流混合弥散化和粒子完全熔化后再以先共晶硅粒子形式析出弥散。单次激光熔化时，有时硅粒子往往不能完全熔化，其分布的特点是从表面至底部颗粒逐步增大。表面硅颗粒熔化严重，而熔区底部硅粒子基本保留了其原有的形状。此时采用多次激光照射可以使硅粒子充分熔化，然后再以先共晶硅的形式析出，形成在铝硅合金的共晶基体上分布着角状先共晶硅的组织。

Ni 在浓度较低时与 Al 形成 $NiAl_3$ 硬化相，可有效地强化铝基材料。

此外，Cr、Fe、Mn、Mo、Ti、Zr、V、Co 等也是对铝合金进行合金化强化的有效元素，它们在铝基体中形成过饱和固溶体及多种介稳化合物强化相。在 Al 合金中的激光表面合金化中，有时还加入 MoS_2，其目的是在提高表面硬度的同时降低摩擦因数，因为 MoS_2 兼有减小摩擦的作用。

在铝合金的激光表面合金化中，除了加入合金元素实现固溶强化、沉淀强化或第二相强化之外，还可以添加金属基复合物（MMC），如碳化物类硬质粒子。这些硬质粒子在合金化过程中将保持其原有的形态，并镶嵌在合金化的基体中，从而使表面硬度和耐磨性提高。常采用的金属基复合物（MMC）包括 TiC、WC、SiC 等碳化物。对 CO_2 激光反射率很高的铝及铝合金的 TiC、WC 类硬质粒子合金化采用同步送粉方式更显示出其优点。这主要是因为碳化物对 CO_2 激光具有高的吸收率，在送粉过程中，碳化物粒子在激光束的作用下可被加热到相当高的温度，这些炽热的碳化物粒子有助于铝合金基材表面的熔化，因而可大大降低激光功率。表

12.4-8 列出了几种铝合金激光表面合金化的一些研究结果。

表 12.4-8 铝合金激光表面合金化的一些研究结果

基体	合金元素或硬质粒子	合金化层特征
5052	TiC 粒子	TiC 达 50%（体积百分比），耐磨性显著提高
5052	Si	Si 含量达 38%（体积百分比）
Ai-Si 合金	碳化物粒子	耐磨性提高 1 倍
ZL101	Si + MoS_2	硬度可达 210HV，为基体硬度的 3.5 倍
Ai-Si 合金	Ni	合金层生成 $NiAl_3$ 硬化相，硬度 300HV0.05
ZL108	Si	硬度可达 200 ~ 230HV0.05，比基体硬度 80 ~ 100HV0.05 高出 1 倍多
ZL108	Si + MoS_2	硬度达 230 ~ 280HV0.05
ZL108	Ni + Cr	Ni：26% ~ 37%，Cr：5.1% ~ 5.5%，最高硬度达 610HV0.05

采用上述合金元素进行的合金化可以快捷地获得合金硬化层。合金层的硬度随合金化元素的增加而提高。但是，当硬度超过 350HV 时会出现由合金化元素过量引起的裂纹。同时采用金属基复合物硬化粒子和其他元素的合金化是提高硬度和耐磨性的有效方法。有研究通过激光合金化 SiC 粒子和 Al-12%Si 粉末，在 Al-Si-Mg 合金表面得到 SiC 弥散分布的金属基复合物合金层。但不足是 SiC 粒子会部分与熔融的铝合金发生反应而分解，降低硬化效果。而另一种金属基复合物 TiC 则不会在熔融的铝合金中分解。

一种用表层沉积 Cu 的 TiC 颗粒进行的激光合金化可有效地将铝合金的表面硬度提高到 350HV。复合粉末的铜含量可通过调整 Cu 层的厚度在 10% ~ 60% 范围变动。直径 30 ~ 42 μm 的粉末用丙烯酸黏结剂粘合预置在 Al-Mg（JIS A5080）合金板上并烘干。采用 CW CO_2 激光进行合金化辐照。研究表明，可达到的金属基复合物合金层为 1 ~ 2.5 mm，合金层的厚度随加工速度的增加而减小（图 12.4-129）。金属基复合物合金层的显微组织由亚共晶、层状共晶、含初始 θ 相（CuAl2）的过共晶和块状 Cu9Al4 化合物构成。金属基复合物合金层的硬度随 Cu 含量和 TiC 颗粒体积百分数的增加而增加（图 12.4-130），达到 500HV 的最高硬度亦不产生裂纹。该合金层的耐磨性随硬度的增加而增加（图 12.4-131），比原 Al-Mg 合金的高出 6 倍，而且也高于仅用 Cu 合金化的合金层。

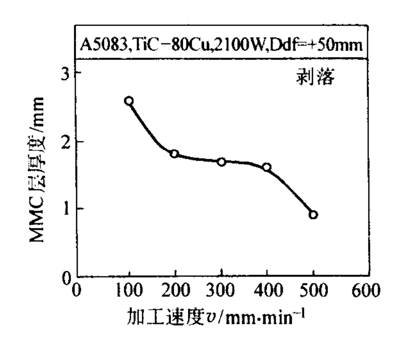
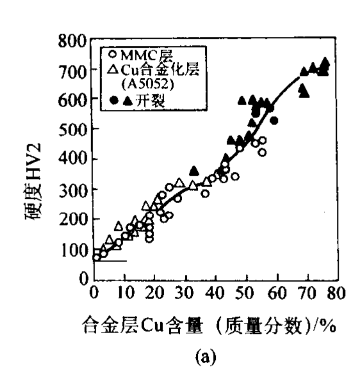


图 12.4-129 加工速度对 MMC 合金层厚度的影响



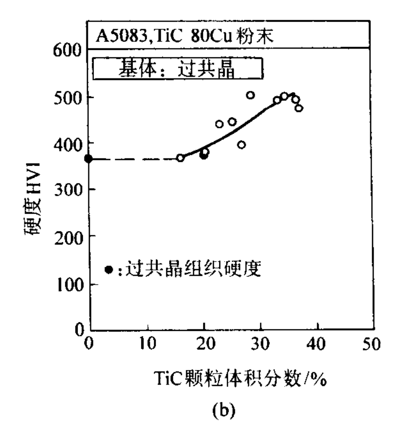


图 12.4-130 合金层 Cu 含量和 TiC 颗粒体积百分数对硬度的影响

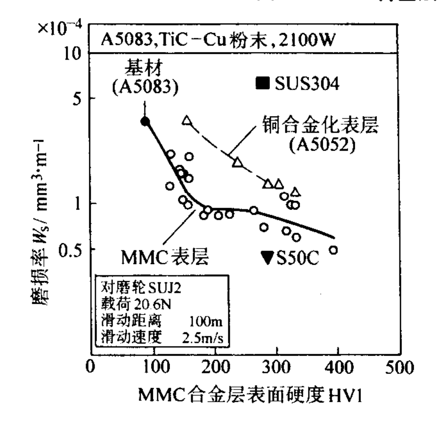


图 12.4-131 MMC 合金层表面硬度和磨损率的关系

激光气体熔化合金化时，合金化的气体被吹入基材的熔池，与之发生直接或间接的化学反应，形成一层性质不同于基材的、由基材的某个组元和气体的某个组元生成的化合物所构成的表面。激光气体合金化主要用于基材与氮、碳和氧的合金化。基材包括低碳钢、铝及其合金、钛和钛合金等。表 12.4-9 列出了激光气体合金化常用的合金化气体和应用材料对象供参考。合金化气体通常以某种惰性气体作为载体输入，并通过与载体的混合获得适当的浓度，从而控制与基材的合金化过程。

此领域研究最多的是钛及其合金与氮的激光渗氮。该反应依下式进行：

$$Ti + N_2 \rightleftharpoons TiN - 336\ kJ/mol$$

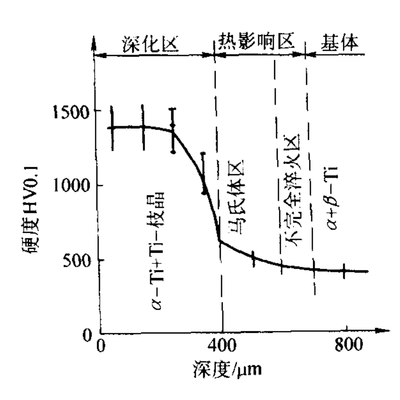
形成的氮化钛（TiN）硬度超过 2 000HV。若合金为 $TiAl_6V_4$，所得的氮化钛合金层的厚度在 50 ~ 500 μm。若为金属钛，则氮化钛合金层的厚度可达 1 mm。研究发现，钛的



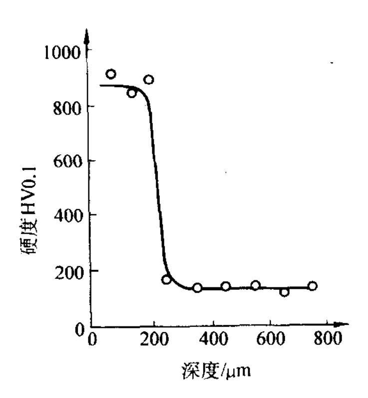
表 12.4-9　激光气体合金化常用的气体与基材

用　途	气　体	基　材
表面氮化	N_2、N_2 + Ar（或空气）	Ti 及 Ti 合金等
表面氧化	O_2 + Ar（或空气）	Ti 及 Ti 合金、Al 及 Al 合金等
形成碳化物	C_2H_2、CH_4 + Ar	低碳钢、Ti 及 Ti 合金等
形成 C、N 化合物	N_2 + CH_4 + Ar	Ti 及 Ti 合金

氮化层深度和显微硬度与激光能量和供氮速度有关。在激光功率密度为 $1\times10^5\sim5\times10^6$ W/cm²、脉冲宽度 2×10^{-3} s、氮气压力 5×10^5 Pa 的条件下，氮化层深度可达到 0.15 mm。在给定的激光功率密度条件下，随氮气压力的增加，氮化层的显微硬度增加。图 12.4-132a 表示 $TiAl_6V_4$ 合金在一定激光参数条件下获得的氮化层的硬度分布情况。类似的关系也反映在碳钢的激光气体氮化中。此外，脉冲激光气体氮化中的激光多脉冲重复辐照亦可使纯钛的 TiN 层的深度和显微硬度增加。钛合金激光氮化中可能出现的问题是氧化，形成氧化物 TiO_2。这种方法也可用于钢材等离子预喷钛及其合金的涂层而后进行的激光氮化。



(a) TiA_6V_4 激光渗氮，CO_2 激光，0.6kW，0.1m/min



(b) 低碳钢表面碳化，C_2H_2 气氛激光 CO_2 合金化

图 12.4-132　Ti 合金和低碳钢激光表面合金化层的硬度分布

低碳钢可采用分离自纯丙烷或丙烷与中性气体氩、氖、氦的混合物中的碳来实现激光渗碳。这样得到的渗碳层厚度可多达几毫米。图 12.4-132b 为低碳钢表面气体渗碳层的硬度分布情况。表面由于生成了约 200 μm 厚的 Fe_3C，故而硬度得到大幅度提高。渗碳用的气体也可于钛及其合金表面形成碳化钛（TiC）。

（3）激光合金化成分的均匀性及其控制

激光表面合金化是合金化元素和被合金化基材同时熔化和混合的过程。激光束的辐照使二者熔化，形成熔池。由于对流和重力作用，强烈的混合在表面形成波纹。在固态基材和液态合金的界面上，出现一个很狭窄的扩散区，通常不超过 10 μm。有时，合金组元会扩散至 200 ~ 300 μm 的深度，但是这并不多见。当激光的作用终止时，所形成的合金凝固结晶，而与之紧邻的基材材料则发生自硬化。该合金的组织、化学成分、物理和化学性能都不同于基材或是合金化的材料。一般而论，该层合金不具有典型扩散过程应有的特征层状结构。由于合金的对流混合，组织中没有从高浓度合金化元素相向低浓度合金化元素相的过渡。重熔层中的所有相在整个深度范围内均匀分布；惟一的例外是前面提到的狭窄扩散区。

通常，富合金化元素的合金层具有优于基材的硬度、疲劳强度、耐摩擦和耐腐蚀性能，但表面不如合金化前的基材表面光滑。这些性能在很大程度上取决于熔融态合金混合的均匀性，而这又归结于该区中物质对流交换的程度。激光合金化是通过添加的合金材料和基体材料熔化混合而实现的，而激光合金化是一个快速加热和凝固过程，熔池的存在时间极短，一般不足 1 s，熔池的深度则可达几个毫米。液态金属中金属原子的扩散系数的典型值为 $10^4\sim10^5$ cm²/s，在激光熔池的存在时间内，添加的合金元素的扩散范围是十分有限的。因此，激光合金化过程仅靠浓度梯度所致的扩散是根本不可能实现其成分的均匀化的。

研究已证明激光熔池内存在强烈的对流现象。熔池的对流正是激光合金化成分均匀化的原动力。激光熔池的对流受表面张力梯度的驱动：在激光辐照下，由于熔池内温度分布不均匀，造成表面张力大小不等，这种表面张力差驱使液体从低张力区流向高张力区，而这样流动的结果又使液面产生了高度差，在重力作用下，溶液重新回流，形成对流。金属熔液的表面张力随温度的变化关系可用表面张力的温度系数 $d\sigma/dT$ 表示。通常 $d\sigma/dT$ 为负值，即金属熔液的表面张力随温度的升高而降低，因此熔池内的表面张力分布从熔池中心到熔池边缘逐渐增加。在表面张力梯度的作用下，表层液态金属由熔池中心向周边流动，造成熔池中心向下凹陷。然后，在重力的作用下，熔池周边金属沿熔池底部重新流回熔池中央，如此便形成了如图 12.4-133 所示的循环对流。

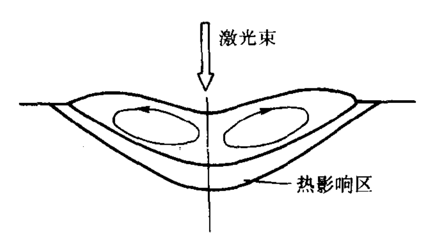


图 12.4-133　激光熔池的对流

为了便于更好地理解激光熔池的对流，下面对这一表面张力梯度造成的熔池对流作一估算。以 σ 表示表面张力，T 表示温度，则表面张力梯度为：

$$\frac{d\sigma}{dx}=\frac{d\sigma}{dT}\times\frac{dT}{dx}$$

以 Ni 为例，$d\sigma/dT=-0.38\times10^{-3}$ N/mK。激光合金化熔池由中央向边缘的温度梯度的典型值为 $dT/dx=-2.5\times10^6$ K/m。因而，$d\sigma/dx\approx10^3$ N/m²。

在此表面张力梯度的作用下，表层金属流动。其方程为



$d\sigma/dx = \rho\Delta a$，式中 ρ 为材料的密度，Δ 为流动表层的厚度，a 为熔池流动的加速度。

设 $\rho = 10\,000\ kg/m^3$，$\Delta \approx 10^{-6} \sim 10^{-3}$ m，由此可以估算得到 $a \approx 10^2 \sim 10^5\ m/s^2$。可见激光熔池流动的加速度是很大的。计算表明，表面张力梯度造成的熔池内的流速可达 1 m/s数量级，比之 10 mm/s 数量级的激光照射速度，熔池内金属流动的速度高出两个数量级。

由于熔池的剧烈流动，添加的合金材料与基材熔化部分得以充分混合，从而使得整个合金化层的成分均匀化，仅在扫描速度极高时，才会出现合金成分的不均匀性。

激光合金化的成分均匀性，按其均匀化机制，主要取决于熔池的对流行为和熔池对流作用的时间。在实际中影响熔池对流特征的主要因素有溶液方面的表面张力温度系数、黏度、密度以及工艺参数方面的功率密度、照射时间和光束能量分布等参数。一般当所添加的溶质元素增大熔液的黏度时，熔液对流阻力增加，流动性变差，容易形成对流不均匀；当添加的元素直接影响熔液表面张力时，也将直接影响熔池的对流特征；某些添加的元素如 S，会使表面张力温度系数由负变正，从而使熔液流动完全变向，从熔池边缘流向熔池中心，在对流传热的作用下使得熔池相对变窄变深。另一方面，激光工艺参数将影响熔池的形状、熔池对流特征、对流强度和对流持续时间。一般而言，当激光功率密度增加时，对流强度增加；作用时间越长，对流的循环次数越多，搅拌越充分；而不同的光束能量分布则有可能改变熔池的对流分布，如图 12.4-134 所示。

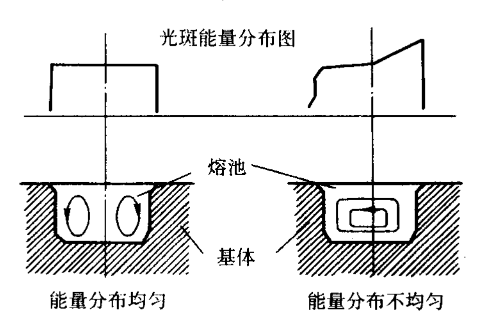


图 12.4-134 光斑能量分布对熔池对流分布的影响示意图

但是过强的对流有可能导致熔覆表面形貌凹凸不平，反而影响加工质量。例如，对于光束能量分布不均匀的光斑，一般的能量分布多为中间能量很高，两边能量较低，其熔池内的温度场分布出现陡斜状态，造成熔池内表面张力的陡斜，形成强对流，结果凝固后表面出现凹凸不平。改善的办法是将光斑内的能量分布均匀化，使熔池内表面温度梯度变化平缓。

因此，激光合金化成分均匀性的控制主要是通过调整工艺参数来实现。由以上分析可知，采用较大的匀强光斑、较高的功率密度和相对较慢的扫描速度，有利于激光合金化的成分均匀性和表面质量的改善。

但是，工艺参数的调整又将影响到熔池的形成和大小，从而影响合金成分的添加量与基材熔化量之比，最终影响合金化层的化学成分和性能。对于同步送粉式激光合金化工艺，在保证合金化的成分均匀性和表面质量的优化工艺参数下，可以非常方便地通过调节合金粉末的送粉量来改变合金化层的化学成分，以获得预期成分和性能的合金层。但是，对于预置式合金化工艺，情况就不这样简单了。在预置合金层厚度给定的条件下，只能通过调节激光工艺参数来控制基材的熔化量。而这又影响到已经优化了的激光工艺参数，因此只有经过不断地反复实验以找到一组相对较好的工艺参数，既保证获得所需要的化学成分，又要保证合金化层的成分均匀性和较好的表面质量；或者保持工艺参数不变，调节预置合金层的厚度。而改变预置合金层的厚度也是一项费工费时的工作。相比之下，同步送粉式激光合金化更为方便。

（4）激光合金化应用实例

前述两种激光合金化方法的应用都很广泛，此处仅列举数例说明激光合金化的应用和效果。重熔合金化也即预置合金涂层的合金化。美国 AVCO 公司将 Cr、Co、W 粉末预涂于灰铸铁阀座内壁，采用 6.5 kW CO_2 激光进行激光合金化处理，15 s 即可获得 0.75 mm 厚的合金层，既增加了产品的使用寿命，又降低了生产成本。

为提高中碳低合金钢的耐腐蚀性能，可以采用 Cr-Mo 粉末进行激光合金化处理。将 80 ~ 60 μm（180 ~ 250 目）Cr 粉与 Mo 粉按 Cr : Mo = 4 : 1 比例混合，用等离子喷涂在基材表面，形成约200 μm厚的预置涂层。采用 2 kW CO_2 横流激光器，光斑直径 1.75 mm，功率密度 $6.25 \times 10^4\ W/cm^2$，扫描速度 5 ~ 45 mm/s，进行多道搭接扫描。试验表明，在功率密度不变的情况下，随扫描速度的增加，熔深减小，合金化区的 Cr、Mo 含量增加。由此可得不同合金成分的合金层。腐蚀试验表明，Cr18Mo6 成分的合金层在 1 mol/L H_2SO_4 溶液、1 mol/L H_2SO_4 + 0.5 mol/L NaCl 溶液和 0.1 mol/L HCl 中的耐腐蚀性能高于18 - 8不锈钢和其他 Cr-Mo 成分比例的合金层。

高碳钢的耐磨性能经 C-N-B 激光合金化可以进一步提高。将 1:2:4 的 C、B_4C、$CO(NH_2)_2$ 粉末与有机黏合剂混合均匀涂在 60 钢表面，厚 0.2 mm。采用 1.4 kW CO_2 激光器，光斑直径 3 mm，功率密度 $1.98 \times 10^4\ W/cm^2$，扫描速度 2 ~ 10 mm/s。合金化区的组织中分布网状碳化物、氮化物和硼化物。随扫描速度的增加，晶体形貌依次呈胞状晶、胞状枝晶和粗大枝晶。调节激光扫描速度，合金层可获最大的硬度。合金化层的耐磨性可比基材提高 20 倍。与之类似，20 钢经 C-N 和 C-B 激光合金化，耐磨料磨损的性能亦可得以改善。

黑色金属和合金经 Ni 基激光合金化可以提高表面层硬度。采用 Ni 基自熔性合金粉末（如 Ni-15Cr-7Fe-4Si-0.1C），用火焰喷涂、等离子喷涂等方法预涂于材料表面，层厚为 0.1 ~ 0.15 mm。采用 5 kW 连续波 CO_2 激光器，输出功率 3.8 kW；光束同轴送 N_2 保护气，功率密度 $3 \sim 8 \times 10^4\ W/cm^2$，扫描速度 8 ~ 90 mm/s。45 钢的激光表面合金化区为枝晶网状结构。在一定扫描速度范围（< 40 mm/s）内，合金层的硬度随扫描速度的增加而增加，表层最高硬度可约达 1 180HV0.1；扫描速度超过 80 mm/s 后，合金层的硬度因合金化不充分而下降。高磷铸铁 Ni 基激光合金化的组织为莱氏体共晶，表层硬度在 900HV0.1 的硬化层深度达 0.3 mm。

如前所述，熔化合金化的合金化组元可以固体颗粒或气体的形式供给。碳钢也可以通过激光熔化合金化实现表面硬化。所用 SiC 粉末粒度为 355 ~ 154 μm（50 ~ 100 目），纯度 99.8%。激光加工前，含碳 0.18%的低碳钢基体表面先经喷砂，以清洁表面、预置表面压应力、增加光束能量吸收。采用连续波 CO_2 激光器，输出功率 1.2 kW；光斑直径 3 mm，$1.7 \times 10^4\ W/cm^2$，扫描速度 1 ~ 3 mm/s。激光熔化合金化后又进行了二次激光重熔处理，扫描速度 5 mm/s。得到的合金硬化层最高硬度为 1 160HV，是基体材料的 5 ~ 6 倍。

钛和钛合金的激光气体表面渗氮是一种提高材料耐腐蚀性能的常用技术。有关研究采用 5 kW 横流 CO_2 激光器，TEM_{20}，光斑直径 7 mm；对于工业纯钛和 $TiAl_6V_4$，扫描速度分别为 8.3 和 5 mm/s；光束同轴送 N_2 合金化气并加 N_2 保护激光熔池，N_2 流量为 30 L/min。材料激光加工前经过喷砂处理以增加光束能量吸收。激光合金化层厚度达 0.5 mm，合金层的组织为富氮的 α 基体上分布 TiN 枝晶。阳极极化试验表



明，在 2 mol/L HCl 溶液中，试验材料均未发生腐蚀或点蚀。$TiN/TiAl_6V_4$ 的钝化电流密度约 10^{-8} A/cm^2，比 TiN/Ti 的低约一个数量级，比基体材料低约两个数量级。TiN 层改善了 Ti 和 $TiAl_6V_4$ 的耐腐蚀性能。

钛和钛合金的激光气体表面渗氮也是提高零部件耐磨性能的有效方法。然而激光渗氮的一个重要问题是裂纹。一种有效的方法是先用等离子喷涂将 70%Ni－30%Cr 的混合粉末喷在材料表面，而后采用激光表面渗氮。这可谓是一种复合的激光合金化方法。研究采用 Nd:YAG 激光，参数为激光功率 100～300 W、光斑直径 3 mm、扫描速度 6～20 mm/s、氮气压力 0.4 MPa、脉冲宽度 4 ms、脉冲频率 10 Hz、重叠率 50%；Ni-Cr 预置层 50 μm。球－平面往复磨损试验用来考察滑动和微振磨损。激光表面氮化层的组织由枝晶状 TiN、针状 TiN、Ti2N 和 Cr2N 组成。最高硬度达 1 600HV0.1，是纯钛基材的 7.3 倍。该激光表面渗氮大大改善了材料的两种磨损性能。

4.4 激光表面熔覆

激光熔覆是一种重要的材料表面改性技术，亦被称为激光镀覆或激光表面硬化。它是以高能密度的激光为热源在基材表面熔覆一层熔覆材料，使之与基材实现冶金结合，在基材表面形成与基材具有完全不同成分和性能的合金层的表面改性方法。材料的大面积的熔覆可依单道熔覆的搭接来实现。

(1) 稀释率与熔覆材料

激光熔覆的目的是将具有特殊性能的熔覆合金熔化于普通金属材料表面，并保持最小的基材稀释率，使之获得熔覆合金材料自身具备的耐侵蚀、耐腐蚀、耐磨损性能和基材欠缺的使用性能。稀释率可以定量描述涂层成分由于熔化的基体材料混入而引起添加合金成分的变化程度，定义如下式所示：

$$稀释率 = \frac{\rho_P(X_{P+S} - X_P)}{\rho_S(X_S - X_{P+S}) + \rho_P(X_{P+S} - X_P)} \times 100\% \quad (12.4\text{-}110)$$

式中，ρ_P 为合金粉末熔化时的密度；ρ_S 为基体材料的密度；X_P 为合金粉末中元素 X 的质量分数；X_{P+S} 为涂层搭接处元素 X 的质量分数；X_S 为基体材料中元素 X 的质量分数。

另外，稀释率还可通过测量熔覆层横截面积的几何方法进行实际计算，如图 12.4-135 所示，表达式为：

$$稀释率 = \frac{基体熔化面积}{涂层面积 + 基体熔化面积} \times 100\% = \frac{A_2}{A_1 + A_2} \times 100\% \quad (12.4\text{-}111)$$

基于上面提到的原因，激光熔覆要求其稀释率尽可能的低。一般认为其稀释率应小于 10%，最好在 5%左右，以保证良好的表面涂层性能。

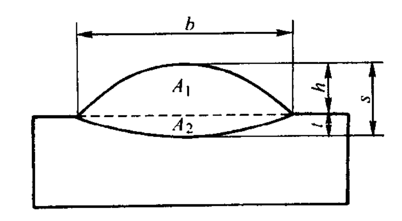


图 12.4-135 单道激光熔覆层截面积示意图

激光熔覆所用的材料基本上出自热喷涂类材料，其中包括自熔性合金材料、碳化物复合材料和陶瓷材料等。所谓自熔性是指含有硼和硅的合金自身具有脱氧和造渣的性能。自熔性合金材料可概括为镍基合金、钴基合金和铁基合金等几大系列，具有优异的耐腐蚀和抗氧化能力。该类合金熔覆时，所含的硼、硅被氧化，在熔覆层表面分别生成 B_2O_3、SiO_2 薄膜，从而防止合金中的元素被氧化；合金中较高的 Cr 元素含量既增加合金的耐蚀性，又提高抗氧化性。为增加合金的硬度和耐磨性，可加入 WC 构成复合合金。自熔性合金的适用范围很广，可用于各类碳钢、合金钢、不锈钢、铸铁等材料的表面熔覆。

碳化物复合材料多为粉末，因具有高硬度和良好的耐磨性而主要用作硬质耐磨材料。碳化物复合粉末系列是由碳化物硬质相与作为基体相的金属或合金所组成的粉末体系。比较典型的有（Co、Ni）/WC 和（NiCr、NiCrAl）/Cr_3C_2 等系列。前者适用于低温工作条件（＜560℃），后者则适用于高温工作环境。这类粉末的基体相可在一定程度上使碳化物免于氧化与分解，从而保证熔覆层的硬化性。碳化物复合材料亦包含 Ni-Cr-B-Si/WC 等复合粉末系列。

氧化物陶瓷粉末具有优秀的耐高温氧化、隔热、耐磨和耐蚀性能，是航空航天部件的重要熔覆材料。其主要包括氧化铝、氧化锆系列，并添加适当的氧化钇、氧化铈或氧化镍等。

国内外均有成熟的合金粉末系统可供热喷涂或激光加工采用。若需具体了解相关熔覆材料的类型、成分和性能，参阅合金粉末的有关文献、手册或标准。

(2) 激光熔覆工艺过程

基材在激光熔覆以前，通常要进行表面预处理以去除熔覆部位的油污与锈蚀，二者是预置层或熔覆层产生裂纹、剥落等缺陷的重要原因。脱脂可采用低温加热（260～420℃）或溶剂清洗的方法。常用的溶剂有三氯乙烯、全氯乙烯、乳化液或碱溶液等。喷砂处理可以除锈并使基材毛化，增加激光的能量吸收。

激光熔覆按合金供给方式，可以分为两种（如图 12.4-136 所示），即合金预置式与合金同步供给式激光熔覆。

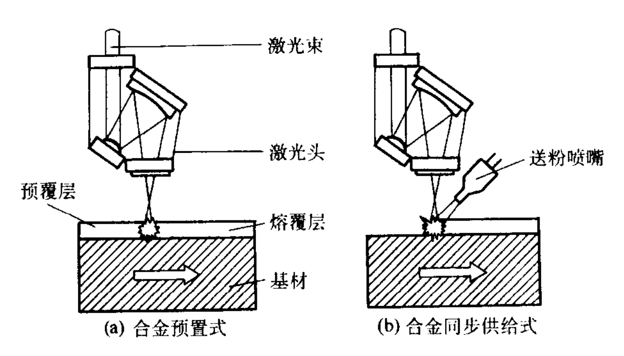


图 12.4-136 激光熔覆原理示意图

1) 合金预置激光熔覆　合金预置激光熔覆为两个过程，即先在基材的熔覆部位预置熔覆材料，而后用激光辐照扫描将其熔化。同时，通过热传导将表面热量向内部传递，使整个合金预覆层及一部分基材熔化。激光束离开后，熔化的金属快速凝固而在基材表面形成冶金结合的合金熔覆层。由于这种方法将熔覆材料以粉末层、箔片、丝材、板材或厚涂层的形式预置于基材表面，故其亦可被为激光涂覆。

对于粉末类合金材料，主要采用热喷涂或粘结等方法进行预置。热喷涂包括火焰喷涂和等离子体喷涂。其主要优点是喷涂效率高，涂层厚度均匀且与基材接合牢固。不足之处是粉末利用率低，需要专门的设备和技术。比较而言，火焰喷涂的工作温度较低，适用于自熔性合金粉末的喷涂。等离子喷涂的工作温度远高于前者，因而可对熔点高的材料如碳化物、陶瓷材料、非自熔性合金粉末进行喷涂预置。关于热喷涂的有关技术，参见相关专业文献。

黏结法是采用黏结剂将合金粉末调和成膏状涂在基材表面，该方法的主要缺点是效率低，且难以获得厚度均匀的涂层，故通常只在实验室里采用。对丝类合金材料，既可以采用专门的热喷涂设备进行喷涂沉积，也可以采用粘结法预置。对板类合金材料主要采用粘结法或者将合金板材与基材预压在一起。

在预置粉末熔覆过程中，激光的能量透过粉末层。由于粉末层的热导率低，熔池在到达基材表面之前几乎处于绝热状态。这样，熔池凝固后只形成固/液界面的连接。这种连接的强度比完全熔接强度低。继续加热将会重熔重凝的材料，继而形成熔接。但这种方式实现低稀释率熔覆的允许操作范围很窄。

这种熔覆方式的主要问题是易形成缺陷。预置粉末的重熔过程自粉末表层开始，容易引起气泡和在近基材处的不完全熔化。另一缺陷的成因来自粉末黏合剂。因预置粉末熔覆过程难以保证在光束熔化粉末时粉末位置不变，预置粉末通常需加黏合剂固定在基材表面。常用的黏合剂包括硝基清漆、环氧树脂、油脂、合成材料、水玻璃、硅胶、制鞋胶、硼砂丙酮溶液、异丙基酒精、树脂酒精溶液、硝化纤维橡皮胶或万能胶。这些黏合剂在激光加热时会蒸发并周期性地屏蔽熔池，导致基材的不均匀重熔而影响冶金结合。

不同的熔覆材料需要不同的加工参数，主要为光束功率密度和熔覆速度。若所用参数超过最佳的加工参数，基材会过度重熔而增加稀释率。而加工参数低于最佳的加工参数，又会造成熔覆层呈珠状结构。熔覆材料为粉末和膏状时，常会在熔覆层两侧出现黏合剂的烧穿现象。这就需要重铺熔覆材料以进行多次熔覆过程。

2）合金同步供给激光熔覆　合金同步供给激光熔覆即熔覆材料的进给和激光辐照同时进行。合金同步供给熔覆工艺过程简单，合金材料利用率高，可控性好，可以熔覆甚至直接成形复杂三维形状的工件。熔覆材料的进给以粉末或丝、条等方式进行。由于激光熔覆的合金材料多为粉末形式，同步送粉激光熔覆技术得以广泛应用。粉末的进给可利用惯性或振动的原理倾注，亦可借助于气体向基材输送。气体可为非中性气体如空气、中性气体如氮、氦或氩。另外，活性气体也可用于粉末送进，它的放热反应可以加强熔覆过程。丝条的进给是连续式机械传输。当熔覆是用粉末材料时，该过程称为喷射镀覆或吹粉熔覆。当熔覆是重熔丝条时，该过程名为堆焊镀覆。

在吹粉熔覆过程中，粉末被一惰性气体束流吹入激光熔池，送粉系统主要由送粉器和送粉头两部分组成，如图 12.4-137 所示。吹粉熔覆的关键在于均匀的粉末送进速率。激光熔覆常用的粉末粒度一般为 40～80 μm，而送粉速率一般不超过 1 g/s。简单的喷粉装置是由粉末自重流出，或通过气流喷射，这种送粉方式粉末束形状和落点均无法有效控制，更无法配合光束形状，因此无法保证熔覆层质量的均匀性，且粉末浪费严重。国家产学研激光技术中心研制开发的一种汇聚粉末束的喷粉装置克服了这种缺点，该系统利用同轴保护气，将粉末束汇聚在气帘中。根据光斑形状，喷头有圆形和矩形两种结构形式。图 12.4-138 所示为圆形喷头粉末自由束流与同轴气保护汇聚束流的比较，这种汇聚粉末束流使粉末具有良好的可控性，可用于任意复杂零件表面的激光三维熔覆。

在同步送粉的激光熔覆过程中，为了保证熔覆质量，首先应该保证激光光斑内的光功率密度分布均匀，且使粉末束流的形状和尺寸与光斑的形状和尺寸相匹配。一般来说，激光光斑为圆形宜采用圆形喷嘴，而矩形光斑则应配矩形喷嘴，且激光光斑应刚好包含粉末束流，这样既保证合金粉末的充分熔化和有效利用，又不会因激光光斑过大造成基体不必要的熔化，导致稀释率的增加。图 12.4-139 所示为矩形光斑和矩形送粉喷嘴激光宽带熔覆过程示意和结果。实验采用 RS20000 射频激励快速轴流 CO_2 激光器，多模输出，额定输出功率 20 kW。积分镜焦距为 400 mm，聚焦光带尺寸为（35×1）mm^2。矩形送粉喷嘴截面尺寸为（30×2）mm^2。基体材料为灰铸铁，试样厚度 10 mm。合金粉末为镍基合金。熔覆工艺参数为：激光功率 14 kW，离焦量 50 mm，送粉量 150 g/min，扫描速度 150 mm/min。单道熔覆层宽度达到 45 mm，厚度3 mm，涂层表面平整，厚度均匀一致，与基体呈冶金结合，过渡区极小。

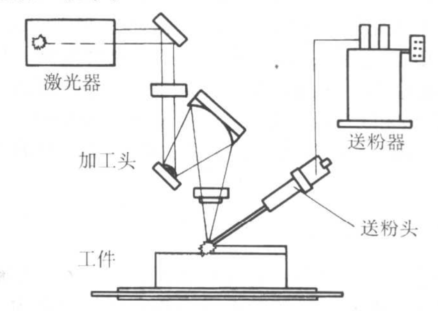


图 12.4-137　一种同步激光吹粉熔覆技术示意图



(a) 自由粉末束流



(b) 汇聚粉末束流

图 12.4-138　自由粉末束流与同轴气保护汇聚粉末束流的比较

对比预置粉末技术，吹粉熔覆技术更为灵活、更为优越。这体现在良好地控制稀释率和熔覆层厚度熔覆复杂几何形状部件的局部区域。

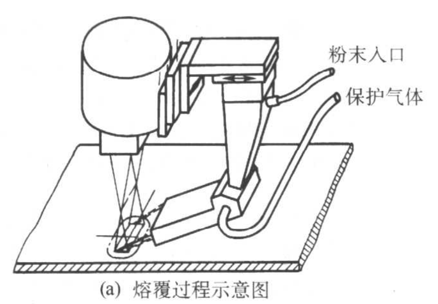
使用粉末形式的熔覆材料会增加激光能量的吸收效率，这亦是吹粉熔覆技术的特色。表面上或近表面的粉末颗粒被视为会提高激光能量的吸收。

熔覆过程中，基材表面需要产生熔化以实现熔接。粉末颗粒在到达熔池表面时不一定要处于熔化态。事实上，理论计算和高速摄影表明，一个平均尺寸的粉末颗粒在通过激光束时很难达到红热态。

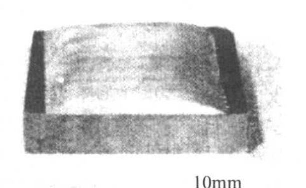
在等离子喷涂层中经常可见固体粉末颗粒。而在激光吹粉熔覆中，铸态组织中无驻留的固体粉末颗粒。理论分析表明，一粉末颗粒的熔化时间远小于其在过热熔池内的驻留时间。理论计算亦表明粉末颗粒可穿过熔池表面很薄的深度才发生全部熔化；若粉末入射角小于临界反射角时，颗粒亦可能从熔池表面反弹。一般而言，落入熔池的粉末有 80% 被用于形成熔覆焊道。但是，如果将落在熔池以外的粉末颗粒计算在内，粉末的总利用率会更低。如果保护得好，粉末可以重复使用。

激光吹粉熔覆的工艺参数包括激光功率、光束直径和模式；粉末送进速率（g/s）或粉末速度（m/s）；熔覆速度（激光扫描或基材移动速度，mm/s）。在激光吹粉熔覆中有时会用到熔覆速率，mm^2/s，其意为熔覆速度与单道熔覆层宽度的乘积。对于不同材料（基材和粉末），适当的工艺参数需





(a) 熔覆过程示意图



(b) 熔覆结果

图 12.4-139　同步送粉宽带激光熔覆

要试验加以确定。

吹粉熔覆过程也可根据需要加以改进。为形成合金熔覆层可以采用混合粉末送进。在熔覆中对基材进行超声振动则构成所谓振动激光熔覆，有助于减少开裂和气孔。

吹粉熔覆过程主要特点可归纳为：

稀释率水平可控；

减小热变形和热影响区范围的局部加热；

熔覆形状在一定范围内可控；

表面光洁性好（≈25 μm）；

形成良好的熔接；

细化淬硬的显微组织；

过程操作无接触；

易于实现自动化；

多方向性移动运作；

几乎各向同性的力学性能；

可实现薄层熔覆（>0.3 mm）；

试样表面准备工作量小；

熔覆过程的适用性广泛。

如果熔覆是以丝或条的方式进行，会有激光能量反射的问题。因而熔覆效率比吹粉方式的低，但熔覆仍可进行。丝极熔覆可直接在冷板上进行，也可对基材预热；或者丝极与基材同时加热。后者可通过电阻加热的方式进行。

(3) 影响因素

众多的研究结果表明，激光熔覆焊道的截面有三种基本形式（图 12.4-140）。在高送粉速率或低熔覆速率下会得到图 a 型截面焊道。在低送粉速率或高功率密度下会得到图 b 型焊道。图 c 型焊道接触角大，稀释率低，是期望的焊道形状。图 c 型焊道的多道搭接的熔覆层具有良好的表面，极少或无气孔，无稀释率。而图 a 型截面焊道搭接的熔覆层表面成形不好，厚度大、无稀释率、气孔多。图 b 型焊道搭接的熔覆层具有良好的表面，无气孔、稀释率大，熔覆层厚度一般比图 c 型的低。需说明的是图 12.4-140 是高斯分布的光束（即光束中心功率密度最大）条件下的结果。若用环形能态分布的光束，焊道边缘的熔深会较明显。

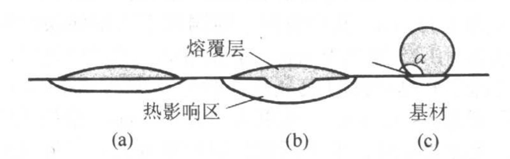


图 12.4-140　激光熔覆焊道截面的基本形式

对于预置粉末层的激光熔覆，熔覆层的稀释率随激光功率的增加而增加，随激光扫描速度和光斑尺寸的增加而降低。此三个因素可概括为激光比能量（即功率密度 X 激光作用时间，J/mm^2）的作用。在给定的预置粉末层厚度和功率密度的条件下，稀释率随比能量的增加而增加，其原因在于单位面积输入的激光能量的增加使更多基材熔化所致。此外，预置粉末层越薄，稀释率随比能量的增加也越大。对于同步送粉的激光熔覆，对应于某一激光功率，增加送粉率和降低扫描速度使稀释率下降。在给定送粉率的情况下，增加激光比能量亦使稀释率增加。从另一方面来看，熔覆的稀释率是由粉末束流的流量［$g/(s\cdot mm^2)$］决定的。最佳的粉末流量是能保证最小稀释率和最大熔覆率的。它取决于功率密度（W/mm^2）和激光束的模式，但不决定于熔覆速率。对低的粉末流量，稀释率增加而粉末熔覆率下降。对高的粉末流量，结果正好相反。研究发现，最佳的粉末流量正比于 $P/D\times n$，其中 P 为激光功率，D 为光束直径，n 为与功率密度分布有关的光束形状系数。例如，在 1 800 W 的激光功率、5 mm 光束直径和环形能态分布 $TEM01^*$ 的条件下，最佳的不锈钢粉末为 154 μm（100 目），流量为 10 $mg/s\cdot mm^2$。对于高斯光束，因其功率密度集中，粉末流量还要增加 10%。例如，研究表明，粉末的直径从 77 μm 下降到 58 μm，熔覆速率应增加 10%。

为减少粉末从熔池的排出和反弹，粉末的送进速度应降低（如 1.4 m/s）。因有效送粉传输的气体流量有下限（2.8 m/s），粉末的送进速度也有下限。但是，若一部分气体在接近送粉管出口通过一定数量细孔泄出，则粉末的送进速度可进一步降低。

送粉角度的主要作用是调整输入熔池的粉末量。由于熔覆粉末的扩散，送粉管出口至熔池的距离也有类似效果。送粉束流相对于激光的位置要固定，以保证整个熔池在粉末的覆盖范围。一般而论，只有 10%左右的激光能量为粉末尘雾所吸收。这已为理论计算和实验证实。在操作中，送粉角度一般为 45°～38°（自水平方位），送粉管出口至熔池的距离为 10～12 mm。

激光束的参数对熔覆至关重要。功率、光束直径和模式为激光束的参数范畴。光的偏振对激光切割的影响已为人们了解，即在切割前沿的某个方位存在光的选择性吸收。当熔池运动前沿倾斜某个角度或进行搭接时，类似的情形也在激光熔覆中出现。但是，这种偏振影响不如激光切割的那么明显。激光束的空间能量强度分布是不均匀的。根据光束的模式，其分布可能很复杂。气体激光中常见的两种能量分布模式为高斯和环形，分别表述为 TEM00 和 $TEM01^*$。

高斯光束特别适用于切割和焊接应用。环形模式的光束因其均匀的加热效果而适用于表面处理。在激光熔覆中，这一效应可用来限制稀释率和获得所需的焊道轮廓。光束的对称性亦很重要。

采用激光作为加热源的一个固有优点是可对小的区域进行局部加热。但是，这种局部加热会引起快速自然淬火和陡的温度梯度。在熔化冷却过程中，这类效应常会引起凝固裂纹。在试验中采用低能量密度，即 5 mm 的大直径光束，和较慢的熔覆速率，一般可获得无裂纹的熔覆层。其他诸多因素亦会对此有影响。

激光硬面熔覆中产生的组织细化、高硬碳化物相的适量熔解和过饱和固溶体的形成对基材的使用性能有明显改进。首先，耐磨性能大为提高。其次，获得的熔覆层和基材的冶金结合强度很高，与两种材料中较弱材料的抗拉强度相当。

此外，耐高温性能也有显著提高。激光硬面熔覆存在的问题是裂纹。预热基材300～400℃和合理选择熔覆材料成分，可以有效地防止裂纹产生。

（4）应用

激光熔覆的第一项工业应用是 Rolls Royce 公司1981年对RB211涡轮发动机壳体结合部件进行硬面熔覆。其后，众多公司采用了激光熔覆技术应用于生产。表12.4-10列出了具代表性的应用实例。此外，20世纪80年代中期发展了一系列激光熔覆的应用，其熔覆层/基材的组合包括：不锈钢/低碳钢、镍/低碳钢、青铜/低碳钢、StelliteSF6硬面合金/黄铜、铬/钛、不锈钢/铝、铁硼合金/低碳钢、StelliteSF6硬面合金/低碳钢、低碳钢/不锈钢等等。

表12.4-10 激光熔覆工业应用实例

熔覆部件	熔覆合金/粉末或方式
涡轮机叶片/壳体结合部件	钴基合金/送粉熔覆
涡轮机叶片	PWA694，Nimonic/预置粉末
海洋钻井和生产部件	Stellite/Colmonoy 合金和碳化物等
阀体部件	送粉熔覆
阀杆，阀座	铸铁/Cr，C，Co，Ni，Mo 预置粉末
涡轮机叶片	Stellite/Colmonoy 合金预置粉末和重力送粉熔覆

激光硬面熔覆的应用主要在两方面，即耐腐蚀（包括耐高温腐蚀）和耐磨损。应用的范例如内燃机的阀和阀座的密封面的激光熔覆，水、气和蒸汽分离器的激光熔覆等。

同时提高材料的耐磨和耐蚀性可以采用Co基合金如Co-Cr-Mo-Si系统进行激光熔覆。其基体中成分范围在CoMoSi至Co_3Mo_2Si的硬质金属间相的存在是耐磨性能的保证，而铬则提供了耐腐蚀性。应用Ni-Cr-B-Si系列熔覆层也会取得类似效果。研究应用CW CO_2激光（功率密度为1.3×10^4 W/cm^2），采用同步送粉技术，在AISI 1020低碳钢表面进行了三种镍基硬化合金粉末（分别为Ni-Cr-B-Si、Ni-Cr-B-Si+W和Ni-Cr-B-Si+WC系统）的熔覆；并与线材轧辊材料AISI D2工具钢（62HRC）进行了耐磨性比较。块－环滑动磨损试验表明，三种熔覆层的耐磨性能均高于工具钢。WC复合粉末、加W粉末和Ni-Cr-B-Si粉末的耐磨性分别是工具钢的12、1.7和1.8倍；对应的主要硬化相分别是WC颗粒、混合型碳化物和硼化镍。显微分析发现，WC颗粒在激光熔覆过程中有部分熔化现象。此外，熔覆层的硬度与稀释率密切相关。对特定的合金粉末，稀释率越低则硬度越高。获得最高硬度的最佳稀释率范围是3%～8%。适当调节加工参数可控制稀释率的大小。在激光功率不变的前提下，提高送粉速率或降低加工速度，会使稀释率下降。

其他方面的应用还包括提高耐烧灼性的奥氏体不锈钢的熔覆、耐热材料（如Nimonic合金）的熔覆等等。比较典型的是奥氏体不锈钢应用碳化钨或碳化钴的激光表面硬化。

激光表面硬化亦可用于在材料表面熔覆耐蠕变的熔覆层。这种熔覆层在高温下耐磨料磨损和冲蚀磨损。可用于钢表面熔覆的材料包括钴合金、钛合金、诸多合金或复合物如Cr-Ni、Cr-B-Ni，Fe-Cr-Mn-C、C-Cr-Mn、C-CrW、Mo-Cr-CrC-Ni-Si、Mo-Ni、TiC-Al_2O_3-Al、TiC-Al_2O_3-B_4C-Al等、铝合金、钴铬钨（Stellite）合金、耐盐酸镍基合金（Hastelloy）、碳化物如WC、TiC、B_4C、SiC等、氮化物包括BN、铬和铝的氧化物等等。

钴合金可以用镍合金熔覆，形成耐高温冲蚀的熔覆层。钛合金可以用氮化硼熔覆，Al-Si合金可以用硅熔覆。铝和铜可以用91%ZrO_2-9%Y_2O_3或ZrO_2-CaO的混合物进行硬面熔覆。一种常用于激光修复磨损表面的混合物是Cr-Ni-B-Fe，偶尔还加C和Si。还可以预计，激光釉化的SiO_2熔覆层会应用于耐蠕变的合金的基体，以用作工作于900～1 000℃强烈氧化、碳化或硫化环境中的加热元件，如Incoloy 800H合金。

熔覆高硬、耐高温质点与金属基粉末的复合材料会形成它们的混合组织结构。例如，熔覆WC+Fe（或WC+Co，WC+NiCr）复合粉末时，其快速的熔覆过程使WC⟺Fe的扩散转变不能进行，从而使碳化物保持约11 000 MPa的硬度。这一硬度与经常规热处理后的含钨工具钢中的碳化钨所能取得的最大硬度相同。

工具钢，特别是用作加工工具的钢，为耐磨料磨损，可用钴铬钨（Stellite）合金进行激光熔覆。用于制造汽轮机叶片的耐蠕变的Nimonic8A合金（含>70%Ni，20%Cr，及添加适当的Al，Co）经激光熔覆钴铬钨合金后，其耐磨料磨损的性能几乎提高了100倍。值得注意的是激光熔覆钴铬钨合金比堆焊（如TIG等弧焊方法）钴铬钨合金的效果好，可得高硬度和细化的组织。奥氏体不锈钢（如321级）经激光熔覆Cr_2O_3氧化物后，其耐蠕变性能增加了1倍。

在汽车工业，激光熔覆阀座和凸缘已有时日。在铝合金零件表面熔覆一层特殊耐磨合金也已走向工业应用。现代汽车工业已经大量采用铝质发动机。然而，铝合金的耐磨性能难以满足要求。对于要求表面耐磨的零件，可以采用激光熔覆技术在零件表面熔覆一层耐磨合金层。研究表明，采用大功率CO_2激光同步送粉熔覆技术在铸造铝合金（Veral 225）基体上熔覆过共晶铝硅合金，熔覆层平均硬度为160HV0.2，较基体硬度提高了1倍。而采用AlSiCuNi合金粉末激光熔覆，熔覆层平均硬度可达320HV0.2，较过共晶铝硅合金熔覆层的硬度提高1倍。

近年来，镁合金激光熔覆的研究呈上升趋势。人们为提高轻金属镁合金的耐磨损和耐腐蚀性能，对镁合金进行了多种材料的激光熔覆。例如，在ZM51/SiC复合镁合金表面熔覆Al-Cu合金以提高耐腐蚀性能；在AS21镁合金表面熔覆铝硅（40%（质量分数））和碳化物（60%（质量分数））混合粉末以提高耐磨损性能。下面以ZK60/SiC复合镁合金表面熔覆不锈钢为例，说明该工艺的特点。研究所用基材为17%（体积分数）SiC颗粒强化的ZK60（Mg-6%Zn-0.5%Zr（质量分数））复合镁合金。熔覆材料不锈钢（Fe-23%Cr-7.5%Ni-0.8%C（质量分数））和过渡材料黄铜与纯铜经粉末冶金制成粉末（150～350目），先经过热喷涂的方法预置于复合镁合金表面，而后用CW Nd:YAG激光重熔。加过渡层的目的是为克服不锈钢和基材熔点的巨大差异（基材515℃、黄铜860℃、纯铜1 080℃、不锈钢1 450℃）。涂层的总厚度为1.15 mm，其中黄铜、纯铜和不锈钢涂层的各自厚度为0.25、0.15和0.75 mm。激光重熔过程中用氩气保护，以防止涂层和基材的过渡氧化。激光功率为500～1 500 W，扫描速度为5～12 mm/s。光束直径为2.0 mm，搭接重叠率为30%。无过渡层时，不锈钢覆盖层和基材之间未形成冶金结合，而且接面处的基材严重氧化。加过渡层后各层之间达到了冶金结合。3.5%NaCl溶液阳极极化试验显示激光熔覆的试件的腐蚀电势（E_{corr}）比供货态和热喷涂的复合镁合金分别高1 090 mV和820 mV，而腐蚀电流（I_{corr}）比两者分别降低4和2个数量级。耐腐蚀性能大为提高。

对比激光表面改性的效果，激光熔覆硬化层的厚度比激光合金化的大，可达几毫米。激光束以10～300 Hz的频率相对于试件移动方向进行横向扫描所得的单道熔覆宽度可达10 mm。熔覆速度可从每秒几毫米到大于100 mm/s。激光熔



覆层的质量，如致密度、与基材的结合强度和硬度，均好于热喷涂层（包括等离子喷涂）。按熔覆层的类别，激光硬面熔覆对结构钢而言，可能会使疲劳强度有所降低。熔覆材料越耐高温，疲劳限下降就越大。

在激光硬面熔覆中，表面粗糙度的问题比激光合金化过程的大。通常，表面粗糙度随熔覆材料熔点的提高而增加。为此，熔覆常采用混合物。通常是粉末混合物，其含有高熔点与低熔点粉末（如 $TiC + Al_2O_3 + Al + B_4C$）。当然，这对熔覆层硬度有负面影响。

除了传统意义上的材料表面改性及修复受损零件等应用外，激光熔覆还可以用于快速制造金属原型零部件。三维激光加工系统配备合适的送粉装置就可进行激光快速成形加工。而且，专用的激光快速成形加工系统业已商品化，并用于相关科研应用领域，如 LENS（Laser Engineered Net Shaping）等。

4.5　激光表面非晶化

非晶态材料是指原子排列长程无序，仅在几个晶格常数范围内短程有序，结构上没有晶界与堆垛层错等缺陷的物质。研究和应用中涉及的非晶材料绝大多数为非晶态金属与合金。非晶态合金因其内在性质而具有强韧兼备的力学性能、高电阻、低温度系数的电学性能、高导磁、低铁损的软磁性能和耐强酸、耐强碱腐蚀的化学性能。

常规制备非晶材料的方法是液态急冷凝固。依此可以获得单片薄膜、条带、细丝、粉末形式的非晶态合金。而最有实用意义的非晶态发展方法是激光表面非晶化。激光表面非晶化是高能量密度的激光以极短的作用时间辐照材料表面，发生相应物理或化学反应后快速冷却而获得非晶态组织的过程。

材料表面非晶化可以通过多种激光表面处理实现。这包括脉冲激光沉积（PLD）、激光化学气相沉积（LCVD）、激光釉化、激光熔覆与激光重熔等等。激光沉积方式是非晶化材料的靶材经激光辐照沉积在基材表面。而后几种方式则是激光直接辐照基材而熔淬的过程。其作用原理为在激光快速作用使材料表层熔化的过程中，固、液两相间会形成极大的温度梯度；在随后的冷却中，熔体以大于一定的临界冷却速度急冷至某特征温度以下，从而使晶体形核和长大受到抑制，满足形成非晶态固体的条件。对于特定材料的激光表面非晶化，要具体考虑非晶化的材料条件，即合金必须具有一定的化学成分和与该成分有关的非晶化速率，参见 4.2 节（2）激光上釉部分。本节介绍有关激光表面非晶化的过程和相关现象。

（1）脉冲激光沉积

脉冲激光沉积是一种用于制作复杂化学成分薄膜的物理气相沉积技术。脉冲激光沉积非晶化是通过脉冲激光烧蚀蒸发靶材材料，使之沉积于基材表面而形成非晶层的过程。激光烧蚀的作用特点和机理另在 4.9 节中有着重描述。

该技术已被用于沉积诸如 Si、SiO_x 等半导体和绝缘体薄膜。应用脉冲 Nd:YAG 激光（λ = 1 064 nm，脉宽 10 ns，脉冲频率 10 Hz，1 J 脉冲能量），在氩气和含氧气氛（O_2 和 90% Ar + 10% O_2）中烧蚀 99.95% 的高纯度硅靶材，在（100）晶相的单晶硅上沉积硅、SiO_x 和 SiO_2 薄膜。靶材在激光辐照中保持旋转以避免深火口的形成。该薄膜 PLD 系统如图 12.4-141 所示。

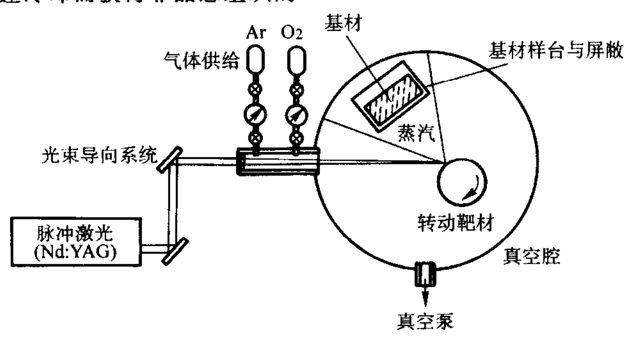


图 12.4-141　脉冲激光薄膜沉积系统示意图

PLD 中的一个严重问题是靶材逸出的 0.1 ~ 10 μm 大小的显微颗粒（如微滴）会沉积在薄膜中。此现象取决于多种因素，如烧蚀中靶材的粗化、激光的能量密度和波长、靶材的密度和化学、物理性能等。为避免微滴沉积，对比了三种基体相对于靶材位置条件下的薄膜沉积效果（图 12.4-142）。研究表明，基体采用离轴几何配置，即基体与靶材表面垂直，并加金属网屏蔽，微滴沉积可限制在最低水平：密度降至 $1.2 \times 10^4/cm^2$，分布面积降至 0.2%，平均尺寸下降了约 20 倍。实验结果展示，屏蔽离轴几何配置下气体压力对微滴密度无影响。沉积薄膜的厚度、沉积速率随气氛中的氧含量的提高而增加（实际的沉积速率在每脉冲 $2 \times 10^{-3} \sim 4 \times 10^{-3}$ nm 的范围。SiO_x 薄膜的分子结构中的氧原子配比（x）随气氛中氧浓度的增加而接近于 2。在（1 × 1）cm^2 大的硅晶片上沉积的薄膜厚度均匀。分析进一步表明氧化硅薄膜中的氧是以 SiO_2 型结合键存在；而硅薄膜的氧则以 O_2 型结合键存在。所有薄膜均呈现非晶结构，可能是屏蔽离轴配置下沉积的原子和离子的动能较低所致。近乎准确分子结构的硅和 SiO_2 薄膜的光学性能与热生长的非晶薄膜相吻合。

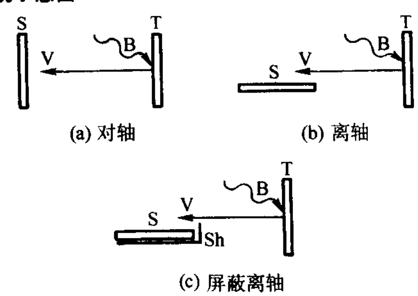


图 12.4-142　薄膜沉积配置示意图

S—基体；T—靶材；
Sh—屏蔽；B—入射激光束；V—烧蚀金属蒸气

脉冲激光沉积也已成功地用于在氩气和 C_2H_2 气氛下烧蚀电解石墨，沉积无氢和加氢（a-C:H）的非晶体类金刚石碳（DLC）薄膜，又称非晶碳膜。它具有接近金刚石的性能，如极高的硬度、非常优秀的摩擦性能和表面质量、化学惰性、高电阻率和大范围波长下的高透射性。对比其他耐磨损的硬质覆层，非晶体类金刚石碳膜不仅展示出低的摩擦因数，而且还保护对磨表面免于剧烈磨损。非常光滑、致密的沉积薄膜表明其对钢基体（硬度范围在 28 ~ 66HRC）附着良

好。针－盘式摩擦试验表明，a-C型覆层的磨损率比a-C:H型的覆层低。脉冲激光所沉积的非晶体类金刚石碳薄膜展示出优秀的摩擦性能，适用于切割和成形工具、轴承和医疗植入器具。

类似研究中采用了KrF准分子激光（$\lambda = 248$ nm，脉冲持续时间20 ns，能量为200 mJ/脉冲，脉冲频率为5 Hz），激光功率密度为3×10^8 W/cm^2。真空腔压力为10^{-2} Pa；靶材分别为石墨（99.99%纯度，2.0 g/cm^3）和玻璃状碳（99.99%，1.50 g/cm^3），沉积时进行转动；基材分别为硅（100）和熔凝的SiO_2片（$1\times1\times0.5$ cm^3），基材温度试验中保持恒定，范围从室温到400℃内变化；靶材和基材的距离为3.5 cm。薄膜沉积速率为每个脉冲0.07 nm和0.11 nm。

研究发现，该非晶碳膜的性能受沉积温度（及基材的温度）的影响颇大。具有最高电阻率和光学间隙的最佳的碳膜是用石墨靶材在接近室温的条件下沉积而成的。该薄膜的电阻率为10^8 Ωcm，光学能带间隙在1.9 eV左右。制于玻璃状碳片靶材的薄膜的光学间隙和电阻率均低于前者。在300℃以上沉积的薄膜具有石墨行为。如果薄膜足够厚，则会发生起皱和剥离现象。临界薄膜厚度（即高于某厚度就发生起皱的厚度）随沉积温度的下降而下降。室温下在熔凝SiO_2基材上沉积薄膜的临界厚度约为80 nm。

此外，亦有许多准分子激光烧蚀沉积不同非晶薄膜的研究，如脉冲KrF激光烧蚀Ta-Ni烧结靶材沉积宽成分范围（Ta40－80%Ni（质量分数））的非晶薄膜；多脉冲准分子激光（$\lambda = 308$ nm，$\tau_{FWHM} = 30$ ns）在100 Pa低压氨气（NH_3）下烧蚀硅晶片沉积纯非晶氮化硅（Si_3N_4）薄膜，最大沉积速率达每脉冲0.2～0.3 nm；研究KrF准分子激光在含氧气氛下烧蚀Ta_2O_5沉积氧化钽非晶薄膜发现，在氧流量为5 SCCM下，基材温度不影响沉积速率；而在100 SCCM氧气流量下，沉积速率随基材温度的降低而急剧下降。

四倍频Nd:YAG激光（波长266 nm）烧蚀沉积非晶聚四氟乙烯塑料（Teflon－AF）薄膜是在高分子材料方面的应用。发现薄膜形貌受基材温度的控制；热解和其后的再聚合作用可能是激光烧蚀（Teflon－AF）薄膜的机制。应用XeCl激光的表面非晶化也是可行的。实验条件为室温、在低压氮和氨气氛中烧蚀石墨，在硅表面沉积出非晶C－N薄膜。随环境压力的增加，沉积速率下降。在氨气中沉积的薄膜比在氮气中沉积的薄膜薄。沉积的非晶薄膜均质、性硬并具有高电阻率。

亦有应用Q—通断和锁模Nd:YAG激光的超快脉冲烧蚀石墨靶材沉积非晶碳膜的报导。高的脉冲频率产生非常高的薄膜沉积速率；超快激光烧蚀赋予非晶薄膜以很高的表面质量和极佳的厚度均匀性。有关激光烧蚀非晶化的应用不胜枚举，此处仅列以上为鉴。

（2）激光化学气相沉积

激光化学气相沉积非晶薄膜的应用业已非常广泛。激光化学气相沉积的作用特点、机理和实例另在4.8节中着重描述。激光束与基材平行配置的LCVD是一种非晶薄膜沉积效率很高的光致CVD技术。激光使靠近基材表面的作用气体分解而不对表面产生辐照，因此可以避免附加的基材加热。这样有利于薄膜生长和其下基材的性能。这种技术的沉积速率比其他光源技术提高很多，采用准分子激光时更是这样。准分子激光可以有选择地提供高能光子和强功率密度，能够光解的反应气体范围很大。有人应用ArF准分子激光（193 nm）辐照气体锗烷/氦混合气体，在Si（100）晶片、金属板和玻璃基材上沉积了含氢非晶态锗（a-Ge:H）薄膜；其中光束与基材平行配置，相距1 mm。真空腔工作压力在2×10^{-4} Pa以下；沉积过程中，反应混合气体（GeH_4/He）和清洗气体He的流量保持不变，后者用来防止激光入射和出射窗口的沉积。研究发现，均匀沉积的a-Ge:H非晶薄膜的生长明显受激光功率、总压力和基材温度等参数的影响。

提高270 mJ激光脉冲的脉冲频率（达60Hz）使激光功率在1～15 W之间变化，薄膜的生长与激光功率成线性增加的关系。激光功率进一步提高至45 W时，沉积膜呈粉末状，这是因为参加反应的光解产物过量所致的薄膜形成组分均质气相形核之故。锗烷的流量（1～5 SCCM）对沉积速率影响不明显；而气相的总压力是获得均质非晶薄膜的最关键参数之一。总压力从8×133.3224 Pa提高至80×133.3224 Pa，使得薄膜生长率大为提高。当达到上限临界值（约60×133.3224 Pa）时，出现气体湍流，薄膜生长不均匀，薄膜厚度变化率大至100%。总压力超过80×133.3224 Pa时，还出现非均质薄膜生长，沉积层呈类似于大功率激光下的粉末状，这是由于压力提高导致碰撞概率增加而出现的均质气相形核。此外，总压在20×133.3224 Pa以下也会得到均质附着的薄膜，但是会导致光透窗口粉末组元沉积，从而干扰了试验条件。在50～450℃内，增加基材温度，生长率有缓慢提高；达300℃的临界温度后薄膜生长加剧，这表明反应动力学发生了变化。原因是280℃以上GeH_4发生热分解，产生了额外的热解效应。该热驱动的沉积未见于250℃以上温度，因而在低温下是LCVD过程。获得（2.5×2.5）cm^{2}面积低纯度均质a-Ge:H非晶薄膜（含3～6at.%H）的典型优化条件为：清洗窗口的He气流量为300 SCCM，缓冲He气流量50 SCCM，反应气体GeH_4流量1 SCCM，总压5 332.88 Pa，基材温度250℃。最佳参数之外的组合条件会生成粉末状沉积，或在非晶组织中出现晶体组分。

类似的ArF准分子LCVD亦已用于多种非晶薄膜的沉积，如含氢SiGeC薄膜，Si/SiO_2薄膜，含氢Si膜；在Incoloy800H合金和耐热钢基材上沉积非晶Si/SiO_2薄膜等等。

（3）激光熔覆与激光重熔

激光熔覆或激光熔覆与激光重熔相结合的技术也是表面非晶化的方法之一。与激光熔覆类似，非晶化材料或先预置于基材上再行激光辐照，或通过同步供给的方式完成激光熔覆再进行激光重熔。这类方法通常采用大功率CO_2激光器，聚焦光斑功率密度大于10^6 W/cm^2。

金属玻璃（玻璃态金属）是一种典型的非晶物质，具有高硬度和优秀的抗化学腐蚀性能。因而，应用激光熔覆在基体材料表面熔覆一层金属玻璃的技术具有显而易见的长处。然而，用激光表面加工来制作非晶表面熔覆层并非易事。高强度激光对金属表面的辐照能造成材料局部快速加热和熔化。如果辐照时间短，表面下一定深度的基体材料不会被加热，会起自淬火基体的作用，这会引起快速凝固。如果熔覆材料具有很大的形成玻璃体的倾向，就有可能形成金属玻璃。但是，实现表面非晶化有几个困难：可获得的连续波（CW）激光的最大冷速约为10^4 K/s，比常规制造非晶材料技术（如旋转熔凝或熔体淬火）的要低两个数量级。因而，只有具有低非晶形成临界冷却速度的合金适于用激光技术在基体上熔覆非晶层。另外，由于熔融金属和晶态材料接触，后者可能作为形核质点引起再结晶，或者晶体不必经过形核步骤能很容易通过外延凝固的方式而长大。因此，可行的激光表面非晶化方法是先进行激光熔覆，以合适的扫描速度获得一定厚度、低稀释率的高质量熔覆层，此熔覆层主要为晶体。然后，以非常大的扫描速度重熔熔覆层以获得非晶相。

激光釉化技术是制作金属玻璃的表面非晶化的方法之一。采用连续波CO_2激光进行非晶化材料预置的多道搭接的釉化处理可以获得大面积、质量好的熔覆层。多道搭接釉化的一个问题是后续焊道再热循环引起的再结晶。通过相关计



算和试验可以确定再结晶的临界条件，从而避免结晶现象。在有关研究中，激光功率设定为 2.1 kW，调整作用光斑直径为 0.3 mm，得到的激光功率密度为 3.0×10^6 W/cm^2，满足釉化的需求。釉化的材料为 FeCrPC 合金粉末（400 目颗粒）和 CoNiSiB 铸造合金；粉末预置于 40Cr 钢基体表面，用水玻璃粘合。釉化过程在氩气保护下进行。首先计算了两种合金激光釉化处理的等温转变（TTT）图，继而获得多道搭接区不发生再结晶的临界激光扫描速度。对应于 FeCrPC 和 CoNiSiB 合金的临界激光扫描速度分别为 185 mm/s 和 110 mm/s。应注意的是对于激光处理的快速加热和冷却过程，取自等温转变图的结果只能作以参照。实际应用了 340 mm/s 的激光扫描速度并加液氮加强冷却来获得两种合金搭接区的非晶态组织。

连续波激光的表面非晶化技术业已应用于多种合金系统的大面积非晶薄膜制备。R. Becher 等人应用 7 kW CO_2 激光，采用 2×10^5 W/cm^2 功率密度、5 m/s 扫描速度获得厚约 10 μm 的 Fe-Ni-P-B 的非晶层。该合金在均匀状态下形成非晶态的临界冷速在 $10^5\sim10^6$ K/s 范围。

Ni-Nb 的合金非晶化过程是：先在 Ni 基材料表面电镀 Nb 和 Pt，继而用 500 W CO_2 激光、80～560 mm/s 的扫描速度、搭接方式重熔镀 Nb 和 Pt 的 Ni 基材。其中熔池宽度为 0.2 mm。研究发现，激光重熔次数和参数影响非晶化合金的成分以至于非晶形成能力。在 780 J/cm^2 能量密度和 6×10^{-4} s的作用时间、75 μm 的搭接移动距离——等效于 8/3 平均重熔次数的条件下，Ni－（35～40）Nb 范围内的合金可实现大面积非晶化。而在搭接移动距离为 350 μm，等效于四次重熔时，却只能生成晶体。与之相似，Ni-10Nb-1Pd-0.5Rh 合金也可产生大面积非晶层。

研究发现，不同的基材对非晶化有影响。Pd-25Rh-10P-9Si 合金的非晶化是先将 30 μm 厚的铸态合金片置于 Ni、Cu、Fe、Ti 基材表面，在 980℃加热 5 min 使之与基材熔合。而后对该合金片进行激光参数为 730 J/cm^2、340 mm/s、8/3 次的预处理，形成细晶粒表面层；再进行 365 J/cm^2、680 mm/s、8/3 次的激光重熔。在 Ni 基表面可实现完全非晶化；在镀 Ni 的 Ti 和 Cu 的基材上也形成非晶表面层。Cu 和 Fe 基经激光重熔则形成晶体和非晶体混合相。而 Ti 基材与合金片熔合的界面上生成新相，合金片表面还形成高温 fccRh 相，这导致激光重熔时难以熔化而影响大面积非晶的形成。

此外，Pd-Cu-Si 合金可实现重熔搭接大面积非晶化；Fe-10Cr-5Mo-16P-8C 合金在单道激光重熔时形成非晶，而在搭接时却在热影响区形成晶体。这表明了较多的非金属元素和重熔次数对非晶化的作用。

近年来的研究发现某些金属合金可以在淬火速率大大低于传统玻璃态金属制作方法的淬火速率（如旋转熔凝≈10^6 K/s）下，通过激光表面处理形成玻璃态熔覆层。如 $Zr_{60}Ni_{25}Al_{15}$，具有很大的非晶形成倾向，其临界冷速（dT/dt）为 74 K/s。研究采用了 2.5 kW CW CO_2 激光在铝板上进行吹粉熔覆 $Zr_{60}Ni_{25}Al_{15}$；扫描速度 10 mm/s，覆层道间搭接率为 30%，送粉速率为 0.24 g/s。表面重熔的激光扫描方向垂直于熔覆的扫描方向；激光功率和搭接率同上；考察了三种扫描速度：0.20 m/s，1.30 m/s 和 2.25 m/s。激光处理过程在氩气保护下进行。显微组织和 X 射线衍射分析展示，激光熔覆的组织主要为针状晶体，其间夹有少许非晶结构。经第二层熔覆后，电子探针分析展示表面化学成分达到 $Zr_{60}Ni_{25}Al_{15}$ 配比。激光重熔后，熔覆的组织的表层发生非晶化；非晶化深度随激光扫描速度的增加而下降。3% NaCl 熔液阳极极化试验显示 $Zr_{60}Ni_{25}Al_{15}$ 非晶层的点蚀电势高于 Al-8Cr 合金和纯铝金属。耐点蚀性能的提高取决于重熔扫描速度，并且正比于材料中的非晶相的比例。表面非晶化推迟点蚀的产生，提高了该合金的性能。

最新研究发现，在缓慢淬火速率下具有玻璃化能力的 Zr 基合金（$Zr_{60}Ni_{25}Al_{15}$ 和 $Zr_{55}Ni_{23}Al_{14}Cu_8$）和 Mg 基合金（$Mg_{65}Cu_{25}Mm_{10}$（Mm——铈稀土合金）），经过激光扫描速度大于 2 m/s的激光表面熔凝，可形成部分非晶态覆层。Zr 基合金添加铜可改进其在激光处理条件下的非晶态形成能力。

同激光熔覆与激光重熔复合的技术相似的另一种方式是预先在基材上沉积所需成分的合金，而后再进行脉冲激光辐照。在不同脉冲的激光作用下，Au-Si 合金、Pt-Si 和 Pd-Si 合金系、Fe-B 合金系、Ni-Nb 等合金系都可产生非晶态组织。

对于 Au-Si 系不同成分的合金，用 30 ns 脉冲激光辐照，几乎都可产生非晶层。而用 300 μs 脉冲时，却只能得到多晶组织。二者相应的冷却速度分别为 10^{10} K/s、10^6 K/s 数量级。而且脉冲激光辐照获得 Au-Si 非晶组织的成分范围远大于常规非晶化的成分极限。除 $Pd_{50}Si_{50}$ 外，不含中间相成分的 Pt-Si 和 Pd-Si 系列合金经脉冲激光辐照都可生成非晶相。Fe-B 合金系的皮秒脉冲激光非晶化研究表明，含 B 量为 5%～24%（原子分数）的 Fe-B 合金在 30 ps、0.8 J/cm^2 的脉冲激光作用下均可形成非晶组织。而普通非晶化技术形成 Fe-B 合金非晶组织的最低 B 含量为 12%（原子分数）。在 Cu 基镀 Al 表面交替喷镀 Ni 和 Nb，可以形成 Ni_xNb_{100-x} 沉积层；当其平均成分为 $40\leqslant x\leqslant79$ 时，为非晶组织。而在 30 ps（皮秒）、1 J/cm^2 的脉冲激光辐照下，$23\leqslant x\leqslant82$ 范围内的 Ni_xNb_{100-x} 合金都可形成非晶，尽管其间包含中间化合物的成分。

在基材表面进行其他方式的预处理后再进行激光辐照也是可行的激光非晶化方法。我国 1992 年已有将激光非晶化应用于纺织机械零件的实例。45 钢先经过碳－氮共渗与回火处理，而后分别用高能量脉冲钕玻璃激光、YAG 激光和大功率 CO_2 激光进行非晶化加工。三种激光在适当的激光加工条件下均可获得非晶态组织，厚度达数微米。激光非晶层的耐磨蚀性能比碳－氮共渗层高 1 倍以上；耐霉蚀性能则较后者提高 17%～38%。

超短脉冲激光直接辐照某些纯材料亦实现非晶化。四倍频、10 μs Nd:YAG 脉冲激光作用于 Si 表面，冷却速度超过 10^{11} K/s 可生成 Si 非晶层。Si 激光非晶化的研究表明，实现非晶化的冷却速度应至少高于晶体外延生长速率一个数量级。冷却速度受多种因素影响。激光脉冲越短，表面冷却速度越大；材料的光吸收系数比短脉冲对冷却速度的作用大；高光吸收系数、低吸收深度、高光子能量（eV）可大大提高表面冷速。

4.6　激光表面冲击强化

金属和合金的表面强化可通过多种方法实现，这包括传统的热处理和前述的激光表面淬火等等。激光表面冲击强化是利用激光引发的冲击波压力脉冲实现材料表面强化的一种方法。这与利用爆炸材料或爆炸气体混合物能量的冲击波的材料爆炸硬化有一些类似。

高能脉冲激光产生冲击波和引起金属塑性变形的能力首次发现于 1963 年；此后的研究建立了提高应力波幅度的条件，使之在金属靶中产生塑性变形；并因此发展为激光冲击加工（LSP）。激光冲击加工也被称为激光喷射（LP）表面强化。激光冲击加工是利用强激光极短的脉冲辐照金属材料，使其表面发生快速蒸发。在表面原子逸出期间发生动量脉冲而产生压缩冲击波。该冲击波向金属中扩展，改变表面显微组织和应力状态，使基材的力学性能如硬度和疲劳强度得以改善。激光冲击加工的示意图见图 12.4-143。研究表明，疲

劳强度的提高是冲击波致使表面产生残余压缩应力的结果；硬度的提高则是在冲击波扩散中生成大量位错和形成新相的结果。

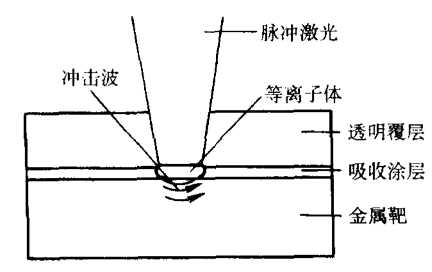


图 12.4-143　激光冲击加工示意图

（1）激光系统

激光冲击加工所用激光系统的选择取决于费用、效率、可靠性、维护和部件更换需求等诸多因素。适于激光冲击加工的激光系统的能量输出应在 10 ~ 500 J/脉冲的范围，脉冲长度小于 100 ns。Q－关断的激光可在不到 100 ns 的时间内发出 1 ~ 100 余焦耳的 GW（10^9 W）级光束，是 kW 级连续波 CO_2 激光所不能比拟的。时至 2002 年，能可靠地以满意的脉冲长度传输这种输出能量的惟一技术是 Q－关断的钕－玻璃或 Nd:YAG 激光系统。它们以 1.064 μm 的波长和 10 ~ 100 ns的脉冲持续时间工作于近红外线段。近红外线波长激光在水覆层中具有适度的吸收系数、与金属表面充分的交互作用，以及高介电激穿域值。这种条件限定保证了适当的冲击波强度和足够的峰值作用压力。脉冲激光冲击加工所需的冲击波在 Q－关断的激光脉冲功率密度足够高时方能产生。

关于激光系统，还应该提及的是发展中的紫外线准分子激光可发出重复率大于 10 Hz 的数十纳秒长度的脉冲。10 Hz 脉冲重复率的激光可对部件进行大面积快速激光喷射。但是目前准分子激光单位脉冲输出的能量很低，导致激光光斑很小，从而限制了其应用。

（2）激光冲击的强化效应

在脉冲激光辐照作用于材料时，一种情形是脉冲持续时间远远高于 10^{-9} ~ 10^{-11} s 的弛豫时间，使热能得以导入材料。其加热、熔化和蒸发过程按能量转换的传统定律进行。这是一般常见的脉冲激光加工材料过程。另一种情形是当脉冲持续时间在 10^{-8} ~ 10^{-10} s 范围内，同时激光功率密度在 10^{10} ~ 10^{12} W/cm^2 范围；激光脉冲作用于材料的时间接近弛豫时间。因此，能量不能导入材料内部。表面层微区内相当大的功率密度会使材料转换为等离子态。被加热的等离子体膨胀，可产生高达 10^4 MPa（10^5 个大气压）的压力，形成的冲击波足以使金属材料表面产生强烈的塑性变形。但该冲击波只有在脉冲持续时间短于冲击波在微区内的扩散时间时才会形成。在此时间内，材料表面的压力很高，而材料内部的压力急剧下降。压力扩散的不均匀性是冲击波形成的原因。冲击产生的塑性变形区的显微组织呈复杂的位错缠结网络，这与材料经爆炸冲击和快速平面冲击出现的亚结构很类似。这类组织明显提高材料的表面硬度、屈服强度和疲劳性能。

对于大多数的固体（厚度约 1 cm），冲击波的扩散时间约为 10^{-5} s。这样，10^{-6} ~ 10^{-7} s 的激光脉冲会致使冲击波形成。当激光功率密度为 10^9 W/cm^2、脉冲持续时间为 10^{-8} s、入射激光辐照吸收系数为 0.1 时，CO_2 激光辐照的压力值对铜为 0.212×10^5 MPa，对铝为 0.121×10^5 MPa，对铍为 0.060×10^5 MPa。红宝石激光的辐照效应有 2 倍之强。其激光辐照的压力值极限非常高，可能会与氢弹爆炸产生的压力相仿。

除了脉冲持续时间为 10^{-8} s 和激光功率密度为 10^8 W/cm^2 条件下产生的冲击波外，还有机械冲击对材料的附加作用。这是材料快速转换为等离子态和其蒸发到周围空间的结果。强烈电离的等离子雾会引起处理材料的激光屏蔽，特别是对中波红外辐射。形成的等离子体向处理材料表面扩张，形成火口。等离子体沿其壁上行至外部空间，通过自身压力强化材料。材料的平均蒸发速率 υ_{avg} 为：

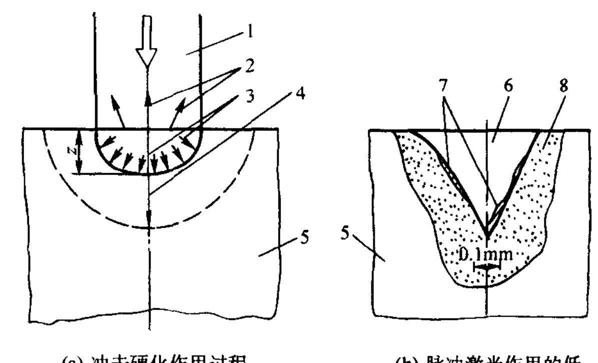
$$\upsilon_{avg} = \sqrt{\frac{8RT_n}{\pi M}}$$

式中，M 为材料平均粒子质量；R 为气体常数；T_n 为 n 个激光脉冲辐照后材料的平均温度。在材料经受机械冲击的情况下，其单位能量为：

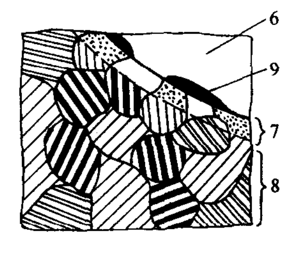
$$E = \rho z_0 \upsilon_{avg}$$

式中，z_0 为蒸发材料的层厚，ρ 为处理材料的密度。

材料激光冲击硬化过程示意图见图 12.4-144a。冲击波和机械冲击的共同作用会使材料显微组织发生变化，引起裂纹，甚至彻底断裂。如前述，材料的部分蒸发造成一圆锥状火口。若脉冲能量为 10 ~ 35 J，火口的深度为 0.45 mm，而直径与深度之比为 1.7 ~ 1.9。在火口的侧面上大约 20 μm 厚的层次会形成一重熔区，该区不一定连续（图 12.4-144b）。如果是碳钢，该区则为马氏体组织，具有很高的硬度，可达 7 600 MPa。重熔区下是热影响区，亦大约 20 μm 厚。因该技术能把材料加热至临界点以上的温度，在前珠光体晶粒部位会形成显微硬度达 6 900 MPa 的马氏体组织。热影响区之下是冷态下由机械强化所致的较厚区域（700 ~ 750 μm）。此区的组织中含有大量的变形孪晶的铁素体晶粒（图 12.4-144c）。由于孪晶的存在，铁素体晶粒的显微硬度增致 2 300 MPa。而铁素体晶粒的初始硬度仅为 1700 MPa。



(a) 冲击硬化作用过程　　(b) 脉冲激光作用的低碳钢表面层结构





(c) 冲击硬化的低碳钢表面层显微组织

图 12.4-144　激光冲击硬化示意图

1—激光束；2—蒸发；3—冲击波；4—机械脉冲；5—硬化的材料；6—火口；7—重熔与热影响区；8—机械力影响区；9—重熔区

机械力引发的塑性变形的影响随距火口壁距离的增加而减弱。机械力影响区和塑性变形区的大小均随辐照能量的提高



而增加。

此外，可甄选过渡层材料来加大冲击作用，这样会提高塑性变形的效果。研究发现，对激光透明的过渡覆层会使进入金属的冲击波强度大为提高。其原因是透明覆层能约束激光激发的等离子体从表面快速脱逸，这使得更多的激光能量以冲击波的形式导入被加工的金属表面。对于激光冲击加工，常采用钕-玻璃激光（$\lambda = 1.06\ \mu m$）、透明的水、石英或玻璃覆层，可提高冲击波强度。

另外，应用吸收激光能量的覆层也会提高冲击波强度，并且可以保护金属表面免于激光烧蚀和熔化。如果不需防护部件表面，那么诸如铝、锌、铜金属覆层或有机覆层均可用于冲击波强度的提高。在吸收覆层中，商用不透明黑色涂料最为有效、实用。此外，为了提高应力波峰值，可在材料表面涂黑色涂料后另加如水、石英或塑料等过渡约束层。这样会使应力波峰压从无约束时的 1 GPa 提高至 10 GPa。

（3）激光冲击处理的表面改性作用

激光冲击强化可以有效地改善许多材料的力学性能，如碳钢和合金钢（包括粉末金属、不锈钢、可锻和球墨铸铁）、钛和钛合金、镍基高温合金等等。激光所致的冲击波亦会消除微裂纹。

1）表面硬度　金属或合金的激光冲击强化是重要的表面改性措施。激光冲击加工会在整个激光辐照区域使金属表面硬度提高。表面硬化的幅度取决于激光冲击加工的参数、合金类型与合金的显微组织。此外，激光冲击强化可用来有效强化某些金属的焊缝区，如焊态的 5086 – H32 和 6061 – T6 铝合金、18Ni 马氏体时效钢等。激光冲击强化使焊态 5086 – H32 铝合金的屈服强度恢复到母材的水平，使 6061 – T6 铝合金焊缝的抗拉强度提高了 50%。两种铝合金焊接接头的强化是因为激光冲击产生高密度位错的结果。

铝合金的试验亦表明，激光冲击强化使不能热处理强化的合金（5086 – H32）和时效强化的合金（2024 – T3、7075 – T73）硬度大为提高。而且，激光引发的压力超过某临界值时硬度才发生明显变化。对于欠时效的合金如 2024 – T351，该临界压力约为 2.5 GPa；而对过时效的 2024 – T851 临界压力为 705 GPa。对于正常时效的铝合金（2024 – T8、7075 – T6 和 6061 – T6），小于 5 GPa 激光冲击压力对硬度的提高作用不大。在表面以下，冲击硬化效果随距离的增加而减小。对 2024 – T351 铝合金薄板，双面同时进行激光冲击使得板中心部位出现硬度峰值。因而这种分光冲击方法会使薄板厚度方向的硬度分布比单侧冲击更均匀。对 304 不锈钢的研究显示，在 4.9 GPa 峰值冲击压力作用下，提高冲击的次数使硬度增加，原因是重复的激光冲击使位错密度增加。

铝合金 LY12CZ（Al-4.61 Cu-1.54 Mg-0.58 Mn）经加工参数为激光能量 193 mJ、脉冲宽度 5 ns、光斑直径 1 mm YAG 激光的 150 次冲击硬化后，获得 100 μm 厚的硬化层。其组织具有极高的位错密度，且位错交割、缠结，硬度较基材提高 5 倍左右，达 93 ~ 117HV。在 Nd：YAG 激光（能量 25 ~ 30 mJ、脉冲宽度 30 ns，光斑直径 10 mm）对铝合金 7475-T761 和 $30CrMnSiNi_2A$ 钢的二次冲击硬化作用下，前者获得 50 μm 厚的硬化层，位错密度明显增加，硬度提高 30%余，达450 ~ 470HV；后者获得 70 μm 厚的硬化层，硬度提高 56% ~ 66%，达 750 ~ 800HV。

此处是低碳钢和不锈钢冲击硬化的一个例子。试验装置如图 12.4-145 所示。应用脉冲 Nd：YAG 激光（输出的能量 0.5 J、脉冲宽度 9 ns、脉冲重复率 10 Hz）辐照工件表面。输出激光束的强度接近于高斯分布。应用了 100 mm 标称聚焦长度的聚焦镜会聚激光束。为产生冲击加工所需的足够大的蒸气反作用压力（GPa 水平），在工件表面上覆盖了 0.1 mm的玻璃层片；其对 1.06 μm 的辐照几乎完全透射。304 不锈钢和低碳钢被制成（$10 \times 20 \times 4$）mm^3 条，试验前经过化学和超声清洗。结果表明，激光辐照表面由于承受冲击载荷而下凹；冲击加工影响区的显微组织变化很大。冲击加工影响区无液相、显微裂纹和空洞出现。激光辐照后表面硬度达到原表面的 1.7 倍。硬度的提高是由于冲击影响区产生位错；工件横截面硬度测试揭示，塑性区深度自表面向下扩展至450 μm。理论分析、计算表明，表面温度（超过蒸发点）的快速升高，导致蒸发前沿速度的急剧增加，继而使反弹压力增大，基材表面的反弹压力可达 1 GPa。受反弹压力的表面冲击作用，基材中产生弹塑性区，这导致表面出现塑性变形区。

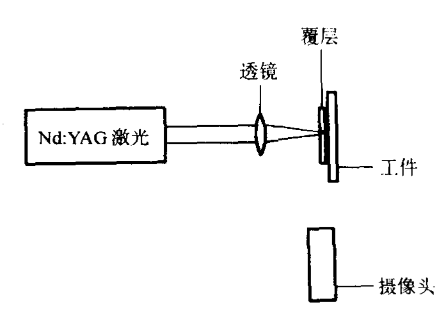


图 12.4-145　脉冲激光冲击硬化试验装置示意图

2）疲劳性能　改善合金表面的疲劳性能是激光冲击加工应用的另一重要方面。激光冲击加工的有益作用源自表面压缩应力和表面质量。对铝合金、钢和钛合金的研究表明，激光冲击加工可提高疲劳强度。最初的研究即考察了激光冲击和光斑形状对铝合金材料（2024 – T3）预开裂纹的疲劳扩展的影响。发现实心光斑和环形光斑的激光冲击均使疲劳寿命增加。与无激光冲击加工的试件相比，前者使寿命提高了约 40 倍，后者约提高了 3 倍。

20 世纪 80 年代初有人开展了激光冲击加工改善航空用 2024T3 等铝合金疲劳性能的研究，采用了六级放大的钕-玻璃激光系统。其后对 2024T3 铝合金的研究表明，激光冲击加工可将其疲劳寿命提高 4 倍。激光冲击加工改善各种铝合金疲劳性能的应用研究日渐增多。

铝合金经激光冲击加工后疲劳性能有明显改善，优于常规喷丸处理。有研究对两种 Al-Si 铸造合金（Al-12%Si 和 Al-7%Si）和 7075 – T7351 锻造合金进行了激光冲击强化，考察了残余应力场、表面硬化和表面粗糙度的改善情况。采用了钕 – 玻璃快速成形激光（$\lambda = 1.06\ \mu m$；25 ns FWHM 高斯脉冲）。为保证良好的能量再现，最大加工重复率限制为每 2 min约 1 次冲击。激光由 600 mm 焦距的聚焦镜在材料靶上聚成直径 5 ~ 12 mm 的点。2 ~ 5 mm 厚蒸馏水层被用作承压介质。以此种配置，可实现 1 ~ 8 GW/cm^2 的辐照，产生的最大冲击峰值压力可达 2.5 GPa，满足对任何铝合金的冲击加工要求。

两种 Al-Si 铝合金经过冷硬铸造、固溶处理、淬火加时效至 T6 状态。时效强化主要是由弥散沉淀的共格相 Mg_2Si 实现的。材料成分示于表 12.4-11。

表 12.4-11　铝合金化学成分（质量分数）　%

牌号	Si	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Zn	Cr	Ti
Al12Si	12.2	1.48	0.16	1.3	0.03	1.25	0.03		0.01
A356	7.05	0.05	0.2	0.33	0.03		0.03		0.15
7075	0.08	1.48	0.17	2.6			5.95	0.2	0.04

研究表明，对于三种合金，残余应力场到达的深度强于

其他技术的效果，影响深度超过 1 mm。硬度提高仅达原始值的 10%，是常规喷丸处理硬度提高的一半。两种处理的主要区别是表面粗糙度的差异。激光冲击加工不改变材料的粗糙度，仅在表面造成下凹；而喷丸处理则显著影响表面的状况并造成可能的裂纹起裂源。因而，激光冲击的铝合金的疲劳性能比常规喷丸试样好。原因是前者的裂纹起源阶段比后者长。应提到的一点是该研究应用的激光脉冲重复率过低，不适用于工业生产。采用高脉冲重复率的激光系统会满足工业需求。

研究也发现，激光参数和承压覆层的选择不当会对铝合金金属表面产生有害的热损伤，从而大大降低疲劳寿命。适当调节激光功率密度和承压覆层厚度，会获得高质量的表面。

近年来，激光冲击加工也已用于航空和核工业。航空工业已领先将激光冲击加工应用于很多航空产品，诸如涡轮机叶片和转子部件、轮盘、齿轮轴和滚动部件。激光冲击加工已成功用于改善钛合金（如用于涡轮压缩机的 Ti6Al4V）和镍基高温合金的疲劳性能。经激光冲击处理后的叶片的金属疲劳强度提高了 10% ~ 40%，使得发动机可在更高的应力载荷下工作。

激光冲击也能提高焊缝金属的疲劳强度。马氏体时效钢 18Ni 焊接接头经激光冲击处理后，疲劳强度提高了 17%。5456 铝合金的疲劳寿命也得以延长。在 158 MPa 的作用应力下，疲劳寿命从无激光冲击处理试件的不足 50 000 次的循环延长至（3 ~ 6）$\times 10^6$ 次。

3）其他性能　激光表面冲击强化也扩展至改善耐磨性能和耐腐蚀性能。研究表明，激光冲击加工产生的围绕夹杂的纯力学效应改善含盐介质中 316L 不锈钢的耐点蚀性能；亦使 100Cr6 工具钢的磨损率下降。此外，2024 – T351 铝合金的疲劳开裂行为也因激光冲击的加工硬化和残余应力效应得到改善。

激光表面冲击对铝合金强度的作用因材料及其状态而异。激光表面冲击后，欠时效状态的铝合金强度提高 6%；过时效状态的铝合金强度提高 15% ~ 30%；而峰值时效状态的铝合金强度保持不变；防锈铝合金（5086-H32）焊缝区的屈服强度提高至相当于母材的水平；硬质铝合金（6061-T6）焊缝区的屈服强度有所增加。

激光冲击硬化的主要缺点是火口的形成和随之带来的物体表面质量的恶化。为克服这一不足，可以采用表面覆置液或膏态过渡覆层，或放置箔片的方法，使火口在这些过渡层中形成。而机械力影响区则在处理的材料中出现。

可以预见，随大功率 Q – 关断的激光系统的普及，激光冲击加工会在不远的将来，从目前的高价值、小数量的零件（如移植关节和生物医学元件）应用领域发展到大批量的零部件（如汽车零部件、工业设备和工具等）生产领域。

4.7　激光表面清洗

在现代科技领域，高分辨率、小线程（低于 1/4 μm）、微型化和趋近于零的机械误差是高科技仪器设备正常运行的客观要求。而工业制造或应用中产生的污染物质会大幅度降低材料的理想性能，并导致部件失效。有关污染表面的物理和化学性质的研究也要求制作原子级清洁表面。因而开发清除临界表面的微粒或污染薄膜的先进技术是不断增长的需要。

激光表面清洗是 20 世纪 90 年代初兴起的一种清洗技术。激光清洗指的是用激光清除固体表面的微小粒子或薄污染层。其有关作用机理的研究、实验室和工业的应用正在不断发展之中。研究表明，一个亚微米粒子吸附于表面的力很强，超过其重量的一百万倍。因而，亚微米粒子的清洗技术应能有效地清除粒子而不会引起表面损坏或添加灰尘至表面。用非接触性的光子束在工业环境中进行临界表面的清洗已成为现实。

高方向性的激光可在短脉冲内提供高强度的光子脉冲。浅熔深的脉冲激光辐照对固体加热时会解吸其表面吸附的蒸汽、气体和污染物质，从而产生表面清洁作用。根据激光强度、脉冲持续时间和表面的性能差异，激光束与固体表面交互作用会产生不同的效应。按固体表面达到的峰值温度可分为光热感应、清洗、熔化和烧蚀。例如对大约 10℃或以下的峰值温度，表面无变化，只会发生可逆热弹性效应，对表面的材料性能的光热感应有用。在 100 ~ 1 000℃的峰值温度范围内，配合适当的激光脉冲（一般为 1 ~ 100 ns）可产生清洗效应。脉宽太短会导致表面破坏，而脉宽太长清洗效应又小或消失。当峰值温度继续升高时，材料会发生熔化和烧蚀。

当激光脉冲非常短时，气态杂质和外来夹杂的原子不具备足够的时间扩散至表面。温度和真空的综合作用对表面清洁更快、更有效。清洁效果会因采用真空的保护气氛和脉冲激光加热而得到加强。例如，真空激光清洗在电子工业的应用是去除硅、镍等晶体中的夹杂和吸附的氧、氮、氢等原子。用此方法可以得到原子级纯度的表面所用的时间远远小于传统清洗方法。

应用短脉冲（脉宽为几十纳秒数量级）激光的清洗技术有两种类型，即干式激光清洗和蒸汽激光清洗。干式激光清洗是基于脉冲激光加热固体表面和微粒的激光清洗。当微粒的清除依赖于薄液膜的过热和蒸发时，该技术称为蒸汽激光清洗。

蒸汽激光清洗是先在待清洁的表面放置某种微米厚液膜，而后应用激光快速加热，引起液膜的快速爆炸蒸发实现清洗的过程。这种液膜通常为水与 10% 的乙醇或异丙醇的混合物，就在快速加热前置于表面，用来提高润湿性。有关研究认为，爆炸产生的发生于液固界面的强烈声压脉冲起清除粒子的作用。亦有人指出蒸汽激光清洗的机理在于基材、粒子的光吸收和粒子所受的不均匀蒸汽压的作用所致的近粒子面处的液膜蒸发。研究发现，蒸汽激光清洗在入射激光辐照被固体表面强烈吸收时最为有效。蒸汽激光清洗对清除微米至亚微米尺度的颗粒非常有效，尽管它还可以清除薄膜污染物。

干式激光清洗依赖于激光引起的声波冲击、光化学作用、光热结合力的破断或者表面上污染物的烧蚀。这种清洗模式在激光波长处在紫外波长内时最为有效。干式激光清洗对薄膜污染物和颗粒的清除都有效，但是对颗粒的清除效率不如蒸汽激光清洗的好。研究表明，采用适当的蒸汽激光清洗接以干式激光清洗的复合方法可获最佳清洗效果。

采用深紫外波长激光光子的干式激光清洗对有机污染物的清除特别有效。在干式激光清洗中，粒子的表面清除源于粒子和基材光吸收和热传导所致热膨胀而引起的惯性力，或曰在热膨胀引起的清洗力作用下，物质克服附着势能的脱逸。因而，在研究中通常要进行清洗力和附着力的比较。除了清洗力外，附着势能的重要时间参数和空间参数是附着粒子的微小振动周期（τ_o）和粒子 – 基体的平衡形变（h_o）。

有关干式激光清洗的理论认为，有三种可能的清洗范围。当激光脉冲持续时间 $\tau \ll \tau_o$ 时，即对应于大粒子或短脉冲的情形，在脉冲作用下粒子不会移动。发生的热膨胀同时压缩粒子和基体，在脉冲终了粒子和基体就具有弹性能。如果弹性能大于总的附着能而阻尼又很小，这就导致弹性能清洗。这是因为附着势能在平衡态几乎是对称的，在脉冲后的振动的第一个后荡时，如压缩大于平衡变形，粒子就被清除。

当激光脉冲持续时间 $\tau \gg \tau_0$ 时，即对应于小粒子或长脉冲的情形，粒子随基体移动；当热膨胀在脉冲的后沿减速时发生脱附。此处的清洗力（惯性力）应能克服附着力。类似的条件也适用于强阻尼的情况。此时为力的范围，对短脉冲适合。

若热膨胀急速停止，惯性力就变得很大。这发生于激光脉冲的前沿（f）足够陡，即 $t_f \gg \tau_0$ 的情形。当粒子获得的动能超过附着力时就产生清洗效应。

清除薄污染层用的主要是脉冲激光烧蚀。激光烧蚀清洗属于干式激光清洗。激光烧蚀是固体在大功率密度激光辐照下发生的蒸发或升华。该现象自 20 世纪 70 年代发现以来一直被用于清洗表面的薄污染层。其应用包括不同的领域，如清洗不锈钢表面的锈蚀或有机杂质、金属表面涂料清除、半导体表面和微电子或微机械设备表面的清洗和油画、壁画甚至整个建筑的修复。

烧蚀清洗的机理与爆炸硬化相似，尽管烧蚀清洗是用来剥去基材的涂层。在激光辐照作用下等离子体形成时，等离子体的热能通过对流和电子的传导到达材料（涂层和基材）。而此时光束不能抵达材料，这是因为光束被等离子体所屏蔽或处于光的脉冲间隙。同时，由于蒸发和升华，能量和物质（涂层的蒸发粒子）的束流离开基材。在两个相对能束流相遇的区域形成烧蚀前沿，即一个高能量密度光束和等离子温度梯度的边界。在涂层中靠近基材的区域，由于涂层表面材料的爆炸蒸发而形成冲击波。

该冲击波穿过薄涂层后，在基材表面（界面）反弹，改变扩展方向而引起涂层材料分离（剥落）。另一方面，如果涂层较厚，冲击波扩展速度下降而使其转换为声波，引起基材振动，这也对涂层粒子分离有利。该过程循环直至涂层材料全部脱落。其后的冲击波则为基材所吸收。

烧蚀前沿的厚度取决于激光辐射的波长，大约 0.3 μm（准分子激光）至 1 μm（Nd-YAG 激光）的范围内。这也是激光束扫过一道涂层脱落一层的厚度范围。激光束扫描可以重复进行。

烧蚀清洗技术可用于金属物体上漆层的剥离。如剥离 0.05 ~ 0.3 mm 的薄导体上的绝缘漆。烧蚀清洗技术亦可用来清洁金属、石、陶瓷、玻璃、木、纸板、象牙、织物或羽毛制的艺术品，即使其上的污染物如铜绿、脂肪、油、氧化物、涂料、釉、霉菌、油烟和其他方式附着的固体粒子已达几世纪之久。激光清洗业已成功地用于肖像修复、硅晶片清洗和光学器件清洗。

激光表面烧蚀清洗应用的另一个方面是清除显微尺度的薄膜。薄膜结构广泛应用于工业的各个方面。对于电子工业等领域，全面或局部清除器件表面的薄膜（包括颗粒）是经久的课题。但是，常规方法如超声清洗不具有足够大的脱附力，化学清洗不总是对环境安全，而且不是高效的显微尺度覆层的清洗措施。研究表明，飞秒脉冲激光可有效地清除显微尺度的薄膜。试验中使用了商业 Si（001）晶片，其上化学气相沉积了 0.7 μm 厚的 SiO_2 薄膜；所用的 ns 激光系统为 Q－开关的 Nd:YAG 商业激光（λ = 1 064 nm，τ = 6 ~ 7 ns，脉冲频率 10 Hz）；利用非线性晶体将此激光变为二次和三次谐波（532 nm 和 355 nm）。对应于 1 064 nm、532 nm 和355 nm 激光波长的单位脉冲能量分别为 800、310 和150 mJ/脉冲。脉冲频率可从 1 Hz 变化到 10 Hz。此外，加用 Ti：蓝宝石振荡－放大系统，得到中心波长为 800 nm，脉宽 70 fs，脉冲频率为 5 ~ 10 Hz，单位脉冲能量 100 μJ 的 fs 激光系统。激光烧蚀清洗应用的 ns 激光波长为 355 nm 和 532 nm，fs（飞秒）激光波长为 800 nm。这些波长对 SiO_2 薄膜都是透明的，但是对应于各波长的 Si 的吸收深度不同。试验均在室温的大气环境下进行。

在 ns（纳秒）激光的两个波长辐照下，SiO_2 薄膜均能从硅晶片基体上干净清除。发现薄膜清除的临界能量与波长无关，为（0.30 ± 0.05）J/cm^2。据信这是因为较长的脉冲持续时间提高了热扩散继而热渗透深度。但是辐照能力的提高导致了硅表面质量的下降。改变脉冲数目，使覆层清除临界值下降了约 10% ~ 15%，但硅表面的质量并无改善，而且脉冲数多于 10 时质量更差。其结论是清除硅表面 SiO_2 薄膜的最适合条件是用接近覆层清除临界能量的单脉冲。fs（飞秒）脉冲激光的效果大不同于 ns（纳秒）脉冲激光。烧蚀清除的 SiO_2 薄膜平滑、均匀的边缘说明了良好的清洗效果。而且入射激光强度的可调范围大，增加三个数量级也未见硅表面损伤。应该注意的是在 800 nm 波长激光辐照下硅的穿透深度很大。若采用 800 nm 的二次谐波激光，清除力会更强。

有人用 Nd:YAG 激光 ns（纳秒）范围脉冲有效地清除了 Cu-Zn 合金表面的污染物，同时因冲击硬化而使表面硬度提高了 20%。

工业 KrF 准分子激光已用于辐照待清洗的固体表面。该准分子激光清洗装置包含计算机控制的激光束扫描系统和一个稳定液膜铺置设备，清洗率可达 200 cm^2/min。其 ns 脉冲激光辐照可用作蒸汽激光清洗和干式激光清洗。

近年来，波长 193 nm 的 ArF 和 248 nm 的 KrF 激光辐照已用于清除硅和高聚物表面的聚苯乙烯（PS）和二氧化硅（a-SiO_2），进行了真空、空气、干燥氮气和水蒸气环境下的试验。研究了在单脉冲（τ_{FWHM} = 28 ns）KrF 准分子激光辐照干式清洗硅晶片（100）面上 500 nm 和 1 500 nm a-SiO_2 球状微粒过程中，微粒附着时间 τs 对激光通量域值 Φ_{Cl} 的影响和清洗效率。发现对 1 500 nm a-SiO_2 球状微粒，对应于 4 h 和 362 h 的微粒附着时间，Φ_{Cl} 从 65 mJ/cm^2 提高至 125 mJ/cm^2。对 500 nm 二氧化硅球状微粒，当附着时间达 386 h，激光通量域值的增长小于 20%。

光学表面的激光清洗亦是应用的重要方面。例如粒子污染是天文望远镜镜面的主要问题，它导致反射损耗和高影像本底。镀铝镜面高山受尘污染的物质主要是石英砂，粒度从几微米到数百微米。为保证激光清洗系统的安全操作，先要准确确定铝镀层和基体被激光损伤的阈值。根据相应标准，损伤定义为显微光学可测得的任何表面形貌改变。激光清洗效率通过反射率的检测来调控。该检测是由在线 He-Ne 激光和后续的光谱仪实施。研究考察了下面激光参数对清洗效果的影响：波长（准分子激光：λ = 193，248，308，351 nm；三倍频 Nd:YAG 激光：355 nm）、脉冲宽度（τ = 30，50，… 200 ns）、每点的脉冲数（1 ~ 1000）、能量密度（H = 50 ~ 1 000 mJ/cm^2）和脉冲重复率（f_p = 1 ~ 100 Hz）。发现 248 nm，30 ns 脉冲的条件最适合铝镜面石英粒子的脱附。随激光能量密度的提高，激光清洗的镜面反射率增加；而激光能量密度的上限是沉积层的损伤阈值。在略低于损伤阈值的激光能量密度下，80% 的反射损耗可以恢复。应该注意的是激光强度的分布要均匀，以免损伤沉积层。清洗后的镜面反射率亦随每点的脉冲数增加而增大。湿度在激光脱附过程中亦有决定性的影响。

4.8　激光化学气相沉积（LCVD）

激光化学气相沉积（LCVD）是一种是在常规化学气相沉积（CVD）方法上发展而来，借助于激光引起适宜反应物的化学反应，在某种基材上实现不同材料薄膜沉积的技术。按化学反应机理，LCVD 可分为热解和光解两个范畴。

在热解 LCVD 中，激光束主要是与基材交互作用，在光斑处发生热助化学反应而生成薄膜；该薄膜因化学吸附作用而附着于基材表面。因为在热解 LCVD 过程中基材不熔化，

热解 LCVD 的化学反应物质（即产物供体）的选择原则是其化学反应可以发生在基材熔点以下的某个温度。通常红外激光，如 Nd:YAG 和 CO_2 激光被用作热解 LCVD。

光解 LCVD 依赖的是激光束与化学反应物质的交互作用。供体的分子吸收激光束光子，引起其化学键的破断而导致薄膜材料沉积于基材之上。通常，可见和紫外激光被用于光解 LCVD。这是因为这类激光的单光子能量相当于或超过许多化合物的化学键能。而红外类激光因其单光子的能量远小于通常的化学键能（约为 5 eV），故不适用于光解 LCVD。表 12.4-12 列出了不同激光单光子的能量值供参考。在光解 LCVD 中，对激光和产物供体作如此考虑是基于：①产物供体分子对激光束有大的吸收截面；②供体分子的化学键能小于或等于激光束单光子的能量。在光解 LCVD 过程中，化学反应发生在构成化学反应物质的气相或蒸汽相中，因此，基材不必被加热至化学反应的温度。这意味着可用光解 LCVD 技术而不是常规 CVD 技术在低温下沉积薄膜。这一特色对半导体器件的制造非常有利，因为在低温下热致残余应力和杂质的重新分布可限制在最低水平。

表 12.4-12　不同激光单光子的能量

激光	电磁波谱范围	波长/nm	单光子能量/eV
Nd:YAG	红外	1 060	1.17
CO_2	红外	10 600	0.117
Cu 蒸气	黄	578	2.15
Cu 蒸气	绿	511	2.43
KrF	紫外	248	5.00
KrCl	紫外	222	5.58
XeCl	紫外	308	4.03

（1）激光化学气相沉积的优越性

除 LCVD 技术之外，还有其他几种方法可用于薄膜沉积，如前述的常规 CVD、分子束外延（MBE）、金属－有机化学气相沉积（MOCVD）和等离子辅助沉积技术。常规 CVD 技术需加热整个基材，其间反应气体或蒸汽流向基材表面，发生化学反应而沉积薄膜。该过程非常缓慢，薄膜生长速率为 10～100 nm（100～1 000 Å）/min。而且因只有被加热的表面用于薄膜沉积，CVD 能源利用率很低。另外，CVD 过程的沉积温度可高达 1 500 K，这影响半导体掺杂物的扩散系数继而影响半导体薄膜的质量。此外，CVD 腔体中可能存在的污染物或晶片材料也可向高温下生长的薄膜中扩散。由于沉积复合半导体薄膜的不同供体的挥发物质不同，其在高温下薄膜沉积中将蒸发的量亦不同，因而会影响薄膜的性能。常规 CVD 方法在高温下对晶片产生的物理损伤也会引起器件缺陷。另外，长时间高温暴露几乎对所有基材材料都是有害的。例如，用于航空航天的钛合金由于晶粒长大，性能会大为下降。用于汽车工业的铁合金也会因晶粒长大和晶界扩散而产生性能降低。

MBE 技术是利用供体分子束或混同原子束撞击被加热的某单晶的表面而使薄膜外延生长。化学反应只发生在基材表面。MBE 技术主要用于制作半导体和半导体器件。MBE 技术可以精确控制外延薄膜的生长和成分。但是，该过程非常慢，薄膜生长速率仅为 10～20 nm（100～200 Å）/min。

MOCVD 技术依赖于多种有机金属化合物和半导体材料的氢化物的热解，与常规 CVD 相似。通常用相对分子质量低的金属烷基物作供体，如乙烷镉（$[CH_3]_2Cd$）或丙烷镓（$[CH_3]_3Ga$），在 II 和 III 族金属上沉积 III－V 和 II-VI 族化合物和合金的薄膜。其他有机金属化合物也可用作供体。如沉积于铟的丙烷铟－丙烷磷（$[CH_3]_3In-P[CH_3]_3$）；沉积于 V 和 VI 族的非金属半导体材料的氢化物，如 AsH_3、PH_3、H_2Se 或 H_2S；或诸如烷基物丙烷锑（$[CH_3]_3Sb$）或乙烷碲（$[CH_3]_2Te$）。如同常规 CVD，有机金属化合物的蒸汽流入反应腔体，热基材的表面发生热解反应而导致薄膜沉积。由于基材被加热，诸多高温现象如薄膜材料蒸发损耗和掺杂物扩散、重新分布得以发生，故而 MOCVD 生长的薄膜质量会受影响。MOCVD 过程也非常缓慢，该技术生长的薄膜的某些性能的再现性很差，而且难于大面积生长均匀薄膜。

等离子辅助或等离子增强化学气相沉积（PECVD）技术可在比常规 CVD 低的温度下生长薄膜，从而可避免与高温有关的扩散和蒸发问题。PECVD 技术是应用一个穿过反应物质的射频（RF）源（如微波）或高频电场产生等离子，使反应物质电离而引发化学反应而实现薄膜在基材上的沉积。PECVD 技术主要是用于制作硅基介电和半导体材料，如 SiO_2、Si_3N_4、非晶和多晶硅。非晶氢化硅（a-Si:H）被用作静电印刷、太阳能电池、薄膜场效应晶体管。通信工业的光导纤维和集成光学结构也是用 PECVD 制作的。该技术亦可用于沉积许多无机材料薄膜，如 GaAs，TiN，TiO_2，BN，和有机、有机硅材料，应用于如逆渗透膜、薄膜电容、光电器件中的激光导光体等诸多应用之中。然而，尽管 PECVD 技术应用广泛，等离子产生的高能粒子对基材和沉积薄膜撞击所致的薄膜损伤是该技术的严重的问题。

LCVD 技术则克服了以上各种薄膜沉积技术的缺陷。激光化学气相沉积的主要特点是高能量密度、高单色性、高方向性及高纯净度的激光热源大幅度地加快了化学气相沉积的反应速率，大幅度提高沉积速率。热解 LCVD 被用来制作不同材料的耐氧化、耐腐蚀和耐磨损涂层；而光解 LCVD 通常用来沉积电子材料和同位素分离。对于表面技术而言，热解和光解 LCVD 的优点可概括如下。

1）高的沉积速率　研究表明，沉积速率与沉积腔体中的蒸汽压密切相关。常规 CVD 通常在反应物质的低分压下进行，以避免薄膜在反应腔器壁上生长。在 LCVD 过程中，沉积发生在基材激光束局部加热的热斑处，因而即使是在很高的分压下（几万帕）LCVD 的反应腔器壁也不会发生沉积问题。而提高供体反应物的浓度则会导致薄膜沉积率提高。LCVD 的沉积速率比常规 CVD 的最大速率还大 100～1 000倍。另外，常规 CVD 的沉积速率低（10～100 nm/min）也与其依赖于加热基材表面的催化反应来分解供体分子有关。

2）有效的空间分辨率和过程控制　对热解 LCVD，化学反应发生在基材表面局部加热点处的很小区域；对光解 LCVD，化学反应沿激光束的运行路径进行，所以 LCVD 薄膜沉积过程和薄膜尺寸均可以得到有效的控制。

3）基材和薄膜材料的损害最小　由于 LCVD 只是光斑的局部加热，基材被快速加热和冷却，基材中热影响区很小，基材的变形亦小；而且因受冷速制约，沉积薄膜的晶粒也可得到控制。另外，薄膜和基材的快速冷却也抑制了基材原子向薄膜的扩散，从而可保证薄膜的高纯度。

4）可加工温度敏感材料　微电子工业如大规模集成电路和电子器件的制造要求低温加工，以保证材料的尺寸和纯度。热解和光解 LCVD 技术均能实现低温加工。热解 LCVD 低温加工技术是采用短脉冲激光或激光快速扫描来加热基材上发生化学反应和薄膜沉积的微小区域。其短的辐照时间产生的热扩散距离也很小，因而加热的区域亦很有限。如 Si 晶片热解 LCVD 的加热区仅约 1 000 nm。光解 LCVD 有两种方式：①单光子吸收的光解，即采用紫外（或可见）激光使反应物分子吸收光子能量，直接破断其分子键而产生薄膜材料；②多光子吸收的光解，即采用强红外激光，通过多光子



吸收过程引发反应物分子的振动态的多重激励，最终导致反应物分子分解而生成薄膜材料。

(2) LCVD设备与技术

激光化学气相沉积的设备基本由光学系统、反应腔体、供气系统和真空系统组成。光学系统外的其他部分与传统CVD基本相同。光学系统一般包括激光器、光路、入射窗口等。图12.4-146为典型的热解LCVD装置的示意图。在该过程中，激光束通过入射窗口导入真空腔，先行辐照于基材表面；然后将腔体抽成真空，再注入混合型反应气体，使之分解、反应并生成新相而沉积于基材表面。

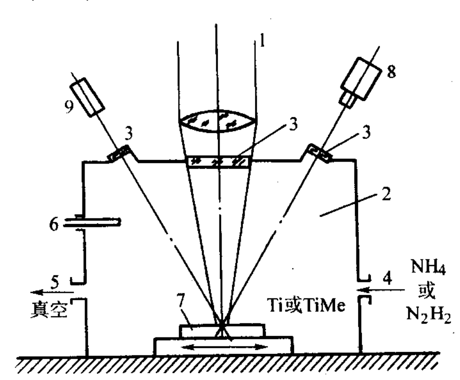


图12.4-146 LCVD装置示意图

1—激光束；2—真空腔体；3—窗口；
4—反应气体入口；5—真空泵接口；6—压力传感器；
7—基材；8—热成像摄像机；9—高温计

LCVD所用的激光器包括CO_2激光、Nd:YAG激光、准分子激光、离子激光和N_2分子激光等。其中，CO_2激光适用于大面积薄膜的制备，而不宜用于精细结构的薄膜制备。准分子激光和离子激光的波长较短，光子能量高，聚焦性强而适于精细结构的薄膜制备。准分子激光因平均功率较高，尤其适用于制备精细结构的薄膜。本节后面就介绍了很多准分子激光的LCVD应用。

LCVD激光束对基材的辐照基本为两种形式。其一为激光束平行辐照基材表面。其二是激光束垂直辐照基材表面(图12.4-146)，此外，还有介于两者之间的倾斜入射辐照。除上述反应之外，光束与基材作用还发生表面光、热化学反应。

1) LCVD过程参数 如前所述，LCVD分为热解LCVD和光解LCVD。

热解LCVD是应用激光间接或直接加热化学反应物质以引发化学反应实现材料薄膜沉积的过程。间接加热时，基材吸收激光能量在表面形成一个局部热斑，反应物质分子与热斑碰撞而提高其内能，最终导致反应物在气-基材界面发生热离解而沉积于基材表面。直接加热时，气态、液态或固态的反应物质吸收激光能量达到激活状态；分子内和分子间的碰撞使该激活能在同一分子或其他分子的移动、转动和振动能态中重新分布；当分子温度达到反应临界温度时即发生化学反应。

热解LCVD的加工参数包含入射激光能量分布、激光束直径、激光波长、加工速率、反应物质浓度和物理化学性质、基材的热物理性能诸方面。

激光按能量随时间的变化分为连续和脉冲，是LCVD加工的能源；光束直径则影响着激光强度，决定着输向基材或反应物质的热通量。激光波长影响物质的能量吸收，特定波长的激光决定反应物质是否会发生光解或热解反应；而且，波长也影响着LCVD过程输入能量的比例。加工速率影响着激光与材料的交互作用时间、沉积薄膜的尺寸(厚度和宽度)和形状。若激光束相对于基材固定，则薄膜沉积成点状。两者的相对移动则沉积成条状薄膜；改变速率则可调整条膜宽度。

反应物质浓度决定着化学反应速率，并存在对应于最佳化学反应速率的临界浓度，因而影响着薄膜沉积率。反应物质的物理化学性质影响着其激光致热效应，也决定着给定激光波长条件下该LCVD过程是否涉及光解或热解反应。

基材的热物理性能控制着基材内激光能量的传输、基材表面局部热斑的温度和大小。后两者影响沉积薄膜的尺寸。

光解LCVD是激光束辐照化学反应物而发生一系列复杂光物理、光化学的过程。当反应物的分子吸收了可见或低频紫外线辐照的能量后，分子或分解或处于电子激活态。电子激活态的分子是通过光物理和光化学过程释放能量的。光解是分子吸收辐照而激活，而后产生原子和基的过程。当吸收的光子能量超过分子的分解能时，分子就发生分解。在光解LCVD中有两个重要的沉积机理。

① 基材表面的吸附和光致分解。供体分子首先被吸附在基材表面，而后吸附的分子吸收光子而分解形成薄膜。

② 气相光致分解。光致分解发生在气相中，而后分解的离子迁移至基材并通过吸收黏附于基材表面。

研究认为，大多数LCVD的薄膜沉积是基于气相光致分解；而且这种光致分解反应是沉积速率的控制环节。

光解LCVD的某些加工参数与热解LCVD相似，但作用机理不同。亦包含入射激光能量分布、激光束直径、激光波长诸参数，还有反应物的光学性能、化学性能和热物理性能、以及电磁场的条件。

依赖于光束直径的激光强度影响着系统吸收的光强，继而影响光化学反应的产物，因为光化学反应速率与系统吸收的光强的平方根成正比。激光波长决定着反应物的光化学反应是否能够发生，前提是反应物分子必须能够吸收辐照才能产生化学变化。

反应物的一个重要光学性能是光子吸收截面。它决定着反应物分子吸收的辐射量，因而影响光化学反应速率。反应物的诸如激励过程的速率常数、化学键分解能等化学性能制约着反应的过程与产物。反应物的热物理性能诸如密度、比热容、热导率、黏滞度和物质扩散率等，影响反应腔体内的各类物质和热能的传输。在LCVD中自然包含着电磁场的作用，电场强的增加提高聚合物的有关催化速率和聚合程度。

总的说来，对于LCVD过程，所需的激光功率密度约为$10^3\sim10^4$ W/cm^2，母材不熔化而仅发生热传导；在低气压下，气相的物质扩散是主要过程；在高气压下，气相的对流起主导作用。

2) LCVD的工艺要素 LCVD的工艺要素包括沉积速率、空间分辨率、薄膜成分结构等。

沉积速率对研究薄膜的沉积机制、薄膜的结构与形貌、沉积层厚度和掺杂浓度的控制十分重要。研究表明，对于机制为表面吸附气体分子和基材反应的LCVD而言，物质传输是沉积速率的决定环节。对气相光化学反应机制，则气相化学反应速率是沉积速率的决定环节。此时，LCVD过程的沉积速率由化学反应速率(见Arrhenius方程)控制，依赖于基材表面的温度而达一定值。超过一定的温度后，沉积过程则由物质传输控制。在物质传输的控制下，沉积质量会很快从光滑的平膜变为粗糙的表面，最后成为粉末。激光化学气相沉积的速率通常很慢，一般在每分钟几微米。这是为了防止进入物质传输控制模式。已有的沉积速率的测量方法包括吸收法、奥格谱仪法等。

Arrhenius方程 $k = A\exp(-E/RT)$

式中，k为反应速率；A为频率因子；E为激活能；R为理想气体常数；T为绝对温度。

LCVD的空间分辨率指的是薄膜沉积的空间区域极限，

也即薄膜尺寸。是“直接写”技术的重要参量。它取决于系统化学反应区的大小。化学反应区定义为温度等于或大于生成薄膜材料所需化学反应温度的区域。LCVD的空间分辨率与三个因素密切相关，即光斑尺寸、有效激发范围和非线性表面化学过程。

光斑尺寸是由光学分辨率决定的，与激光波长（λ）和透镜的数值孔径（N_A）有关，其直径近似为1.2 λ/N_A。有效激发范围因粒子的扩散作用会比光斑尺寸大；非线性表面化学过程的作用又会使LCVD的分辨极限比光斑尺寸小。两者的综合作用致使LCVD的空间分辨率高于传统的光刻技术。

对于热解LCVD，薄膜点的直径可通过调节激光强度和辐照时间来控制，薄膜条的宽度可以通过调节激光强度和基材相对于激光束的速度控制。对于光解LCVD，薄膜点的直径和薄膜条的宽度主要决定于基材表面的激光光斑尺寸。

3）LCVD的影响因素　LCVD薄膜的质量包括薄膜的成分和形貌，与沉积条件有密切的关系。薄膜的成分主要决定于供体的性质和激光辐照方式；薄膜的形貌则主要受沉积温度的控制。

① 供体的选择。不言而喻，供体的性质决定光化学反应的产物以至沉积薄膜。烷基物、羰基物、卤化物和氢化物是热解LCVD和光解LCVD常用的供体分子。

有关供体化合物的化学动力学和激活能、键分解能可参见Bamford和Tipper的早期工作。各种材料LCVD所用的一些供体材料特点可参阅相关文献述评。有关金属薄膜、半导体和介电材料的沉积的点评可见Eden的专著。其中涉及以下各类薄膜供体分子、光源及波长和相关试验条件，包含金属薄膜：Cu、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Tl、过渡族金属（Ti、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Ir、Ni、Pt）、Sn、Pb、Se；半导体薄膜：基本薄膜（C、Ge、Si）、二元和三元化合物（如CdTe、ZnO、ZnS、ZnSe、GaAs、AlGaAs、GaAlAs、AlAs、GaN、GaP、InP、InSb等）；介电薄膜：Al_2O_3、Cr_2O_3、P_3N_5、SiO_2、Si_3N_4、SnO_2、TiN等。其他材料薄膜：Bi_2O_3、CaO、$CaCO_3$、CuO、SrO、$SrCO_3$、聚合物、TiB_2、硅氧烷薄膜等。

由于光解LCVD涉及多种光化学反应，对供体材料有特殊的要求。此处列出供体材料的选择标准供参考。

流动性：供体应能易于输送到沉积腔体中。因此，供体应在室温下为气态或为具有适当蒸汽压且低于其热分解温度的液体。光解LCVD的压力一般在1.333 22～133.322 Pa之间。

热分解温度：供体的热分解温度应相对较高，以满足以下要求。①基材表面可以升至适当温度以控制薄膜生长和显微组织。②薄膜材料有足够时间重组并形成具有均匀显微组织的致密薄膜。通常，选用的供体热分解温度在100～300℃。

吸收性：反应物分子的吸收能谱应该在激光波长处有一个波峰，以保证光解LCVD过程中的光化学反应。

腐蚀性：供体不应具有腐蚀性，以防止损害LCVD用设备。

毒性：供体和反应产物应对环境安全、健康无害。应该一提的是三甲胺虽符合以上要求，但不能用来沉积Al薄膜。因为它是自燃性液体，会与空气发生自发反应形成Al_2O_3和可燃烃类气体。

② 激光辐照方式。当激光平行基材入射时，激光对基材无明显作用，主要的效应是气体内部的光化学反应和等离子体化学反应。薄膜的生长是通过反应产物向基材扩散的方式进行。薄膜的成分取决于光化学反应产物在基材和生长薄膜上的附着和吸收。平行辐照适于气相反应分子热解机制的大面积薄膜沉积。平行辐照LCVD的薄膜质量（如薄膜密度和显微组织）可由调节沉积温度控制。

当激光垂直基材入射时，除反应气相的光化学反应外，也发生表面吸附层的光化学反应。由于吸附层的反应气体分子的浓度比气体反应相内的分子浓度（结合键不同）大，吸附层分子因光谱漂移而使分子碰撞截面增大和基材表面的光电场增强，会使得吸附相的光化学反应得到催化，因而影响薄膜的成分。此外，激光光斑的尺寸也影响薄膜的成分。其原因在于光斑尺寸的变化会引起反应通道内各个反应组分相对比例的改变。

③ 沉积温度。沉积温度对沉积薄膜的结构和成分有很大的影响。在不同的沉积温度下，同一反应体系的沉积物可为单晶、多晶、非晶或不发生沉积。沉积温度较高时，倾向于形成多晶态薄膜。原因是较高的沉积温度有利于大量形核。沉积温度较低时才有可能形成单晶膜，薄膜为外延生长。若沉积温度过低，则不能满足薄膜形核和长大时克服势垒所需的能量，因而不可能发生沉积。沉积温度对沉积薄膜成分的作用体现在影响气相饱和度和气态组分沉积成固相的相对活性。同时也影响着沉积原子的扩散能力，继而影响沉积物的化学构成。研究表明，沉积温度对杂质的渗入有显著影响。如果沉积温度较高，基材中的杂质可能会挥发继而通过气相沉积而进入沉积层；或者直接通过基材与薄膜的界面扩散至沉积层中，使得薄膜质量下降。因此，在LCVD中合理选择沉积温度是重要的环节之一。

（3）LCVD的应用

LCVD的应用领域包含微电子工业、集成光学、磁性材料和化工催化剂的制作等等，实例不胜枚举。此处列举LCVD应用的例子，拟为进一步说明LCVD过程的诸多因素的作用。

激光化学气相沉积应用的一个重要方面是金属氧化物沉积。早期的文献曾描述了用$TiCl_4$和H_2O的沉积TiO_2。为使基材适当加热至激发所需反应，供体分子对于入射辐照必须足够透明，而基材，此例为石英，必须是辐照的有效吸收体。因为$TiCl_4$对沉积用的CO_2激光波长是透明的，而石英（c-SiO_2）是10 μm辐照的强吸收体，故以上条件满足。研究发现，沉积氧化物的厚度大约与辐照时间呈线性关系。沉积速率可达20 μm/min。沉积薄膜光学洁净、牢固，比常规化学气相沉积的TiO_2薄膜的效果好。而后者通常是充满针孔、附着力差。

在应用中，亦可通过合理选择供体分子和适当波长，促使混合气体谐振吸收光子能量继而分解。由于打破化学键必须吸收足够的能量，因而激光化学气相沉积中主选的是功率大的紫外激光。然而，高能量光子不是激光化学气相沉积的必须前提。有时可用低能量红外光子的多重吸收来破断供体大分子的结合键。这样，多重光子分解可以是一种选择，此时通常需要大的光子通量。

通过紫外激光的直接光子激发不同气相或表面吸收的原子，已成功地沉积了多类氧化物薄膜。如：

$Zn(CH_3)_2 + NO_2$（或N_2O）$+ h\nu \rightarrow ZnO +$ 副产物；

$Al_2(CH_3)_6 + NO_2 + h\nu \rightarrow Al_2O_3 +$ 副产物

$(CH_3)_3InP(CH_3)_3 + O_2$（或$H_2O$）$+ h\nu \rightarrow In_2O_3 +$ 副产物

$CrO_2Cl_2 + h\nu \rightarrow CrO_2Cl + Cl \rightarrow CrO_2 + Cl + Cl$

研究发现，用准分子激光光解（$CH_3)_3InP$（$CH_3)_3$和P（$CH_3)_3$来沉积氧化铟（In_2O_3）薄膜于不同基材上时，若存在微量氧，则可生成氧化铟。光谱椭圆对称分析和俄歇电子分光仪均显示沉积膜的化学成分接近In_2O_3。此试验条件为光束以几近平行于基材（InP）约5°的掠角入射。沉积材料的实际衍射指数为1.89，而纯In_2O_3为2.0。沉积速率约为每个脉冲（脉冲持续时间15 ns）0.02 nm，薄膜厚度可长



至134 nm。薄膜无碳和磷的污染。当激光束垂直辐照基材时，得到的薄膜呈金属外观。这是因为InO中In与O比率几乎达到1:1的精确值。

20世纪80年代，氧化铝薄膜因能有效地阻止特别易游离杂质（尤其是钠）的扩散而引起了人们的很大兴趣。Al_2O_3亦非常耐辐照损伤。Al_2O_3就此两种性能来说要比SiO_2好得多。此外，Al_2O_3的介电常数比SiO_2大。有人用大功率准分子激光进行了激光光解Al_2O_3沉积的研究。应用248 nm KrF激光，在10.665 76 Pa的三甲基铝和整体133.322 Pa的压力环境下，以约200 nm/min的速率在完整的7.5 cm晶圆上均匀沉积了Al_2O_3薄膜。所用氮气流量是100 SCCM（标准态下cm^3/min），N_2O流量在50～1 000 SCCM范围变化。在同样条件下，应用193 nm ArF激光，沉积速率有所增加，但薄膜变得不太均匀。只有当三甲基铝的分压降至3.999 66 Pa时，才能得到认可的均匀薄膜。可以得到1 μm/min的生长速度，但当置于大气环境中时薄膜则脱落；而在试验最大的沉积速率下生成的薄膜呈粉末外观。薄膜生长的最好条件是N_2O流量为200～800 SCCM，三甲基铝的分压为10.665 76～15.998 64 Pa。改变输入反应物的比例和入射辐照的波长可改变薄膜的化学成分。LCVD薄膜的电学和物理性能与磁控管射频（RF）溅射的非常接近，但明显不同的是前者针孔缺陷的密度大为下降，可达30个数量级；而且其电阻也降低了一个数量级。

宽带隙半导体ZnO因为在400 nm波长以下呈透明性、红外段所具有的光导、二次光折射和其他合意的性能，需要均匀大面积的薄膜。因比氧化铟锌（ITO）低廉，是制作异质结太阳电池的替代材料。采用248 nm KrF激光，在LCVD过程中将二甲基锌（DMZ）与NO_2混合，可快速（约为300 nm/min）沉积ZnO，面积超过2 cm×5 cm。当用N_2O替代NO_2为反应供氧时，沉积速率大为下降（约为20 nm/min）。在应用ArF的193 nm激光而非KrF的248 nm激光时，这种情况基本不变，尽管二甲基锌的吸收峰接近250 nm。据报道，就沉积速率和化学成分来衡量，获得最好结果的条件为二甲基锌分压为3.999 66Pa，NO_2流量为34 SCCM，缓冲氮气流量为100 SCCM，总的环境压力为266.644 Pa。所得到的沉积膜清洁、无可测N的痕迹、碳污染在1%以下。

在最佳条件下可以获得高化学计量的薄膜（49% Zn，51% O）。但通过提高DMZ/NO_2流量比，化学计量很容易改变，使得0.5 μm厚膜的电阻由10^{-1} Ω·cm变到10^3 Ω·cm。200℃下沉积的薄膜的衍射指数在632.8 nm波长下为1.86，尽管其随沉积温度的提高和膜中Zn含量的增加而增加。附着试验表明，硅基材总是在ZnO被剥离前开裂，而且典型100 nm厚膜的针孔密度小于1个/cm^2。

应予注意的是，应用LCVD必须选择合适的激光波长来加热沉积薄膜的基材。所用气体的种类不能强烈吸收入射辐照。过长时间加热基材会产生不良效果。相对说来，光解LCVD由于加热不是主要作用因素，故可放宽对基材的限制。但是在可用的适于提供反应所需组元气相分子的选择上存在限制。

有人用工作于488～514 nm范围的氩气激光沉积了数微米厚的Cr_2O_3/CrO_2复合膜，并以3 μm/s的速率光解生长了高度超过1 mm长达1 mm的Cr_2O_3的单晶。这应是关于激光光化学致生长二元复合物单晶的第一例。一旦反应为大功率激光光化学激发，热解效应就成为主要过程。在还原反应中，应用ArF激光的CVD研究发现，在26 664.2 Pa HCl下Cr:O比例从13.332 2 Pa的$Cr_2O_2Cl_2$下的2:3增加到了6:5。

SiO_2薄膜沉积是介电薄膜制作的另一重要方面。传统的方法是通过各种Si$(C_2H_5O)_4$或SiH_4热解氧化沉积SiO_2。后又有借助于低压水银灯的非相干UV辐照光致敏化的光化学分解来制作SiO_2薄膜。其后又有常规辐照源直接光沉积SiO_2而省却敏化过程的报道。反应如下：

$$SiH_4 + O_2 \rightarrow SiO_2 + 副产物$$

$$Si_2H_6 + O_2 \rightarrow SiO_2 + 副产物$$

利用高能量密度的激光进行的光致反应，使得薄膜沉积的效率和薄膜生长速度大大提高。典型光致沉积薄膜的方法可以是用直接入射光束，或平行于基材的光束辐照。Boyer等人用193 nmArF激光光解沉积了厚达500 nm的SiO_2薄膜，所用沉积速率为1～5 nm/s。即使用最小功率的UV激光辐照基材，该生长速度也比用非相干水银灯辐照的高20倍。可用N_2O和SiH_4的混合物，有时可加He或N_2作为缓冲气体，沉积压力一般小于799.932 Pa。激光化学气相沉积SiO_2的沉积速率不随基材温度（近600℃）变化。这是因为在上述条件下N_2O和稀硅烷混合物中无明显热反应发生。提高光束密度会提高沉积速率。薄膜的机械、化学和电学性能可与等离子和光敏效应沉积的相媲美。总体来说，提高基材温度会改善薄膜的性能，这包括针孔密度、溶氢和应变。应用垂直表面的辐照对SiO_2薄膜性能有很大影响，这与Al_2O_3的情形类似。此情况下，薄膜中SiH与SiOH键合的数量大幅下降，这导致化学浸蚀速度的降低和衍射指数的略微增加。此外，这不仅激发表面反应，直接辐照亦提供了薄膜生长中的即时退火。

249 nm KrF激光亦被用于光致沉积SiO_2薄膜，所用的气体混合物为2 666.44 Pa、200℃的SiH_4、O_2和N_2。尽管在此波长SiH_4仅能中等程度地吸收光能，在13 332.2 Pa的气体压力下Si粒子可从纯硅烷中得以光沉积。应用平行光束辐照，采用全部三种气体沉积了该氧化物薄膜，基材温度为250℃，生长速度为30 nm/min。

研究表明，O_2/SiH_4气体比例对不同激光功率下的SiO_2沉积速率有影响。对于175℃的基材温度，功率在0.27 W时，对任何气体比例均无沉积；0.54 W时，起始较大的沉积速率随O_2/SiH_4气体比例的增加而快速降低；1.8 W时，沉积在气体比例达45%时停止。另外，对任一比例的气体，SiO_2沉积速率均倾向于饱和。这表明反应可能是受吸附种类的表面效应限制的。

进一步研究展示，在175℃，气体比例6.7时，无激光辐照时无沉积发生。但是，一旦激光辐照（即使在1.8 W下仅30 s）生成了一些SiO_2薄膜，反应在无光辐照下也会以同样速率进行。这表明不仅在249 nm辐照下存在光致激励过程，某些未观测到的激光致表面先结晶过程也在起作用。

应用CW CO_2激光或氩离子激光可热解化学气相沉积SiO_2。此过程需要高的表面温度，因而入射光子与基材的作用要强；并采用了石英和硅作为基材，SiH_4和O_2作为反应气体来沉积点状薄膜以备制作微透镜。研究发现，SiO_2沉积速率在温度超过一定值后几乎不再与之相关；且其后在更高一些的温度下，沉积速率急剧下降。在此情况下，可用高斯激光光束来生长近平盘状沉积薄膜。而当用SiH_4和N_2O作混合气时，只能沉积成小堆状薄膜。

为用于InP金属绝缘体半导体（MIS）器件，ArF激光曾被用于在300℃下沉积氮氧化铝（AlON）薄膜，目的是为解决传统沉积方法带来的表面损伤所致的电流漂移和界面问题。在18 min的辐照时间内薄膜长至80 nm，而且发现该介电薄膜会在器件上成为逆温层。Hirota和Mikami曾用脉冲准分子LCVD在InP基材上沉积出质地非常好的氮化磷薄膜。在使用同样的磷化氢（PH_3）和氨（NH_3）混合物时，LCVD的沉积温度从常规热解CVD的500℃左右减少至300℃左右。在更低温度（200℃左右）形成的薄膜在制备后于空气中出现缓慢的潮解退化。在最理想的条件下典型的沉积速率可达

40 nm/min，并长出了120 nm厚的薄膜。这些光沉积薄膜比热沉积的薄膜具有更大的电阻和更低的泄漏电流。很明显这是最有前景的加工这种用途有限的绝缘材料的方法。该绝缘材料应是用于InP金属绝缘体半导体器件的最好的门绝缘子。

氮化硅（Si_3N_4）是极好的碱离子迁徙屏障，几乎不透水，可作氧化屏用以制作平面结构，如SiO_2一样有很多重要应用。Si_3N_4薄膜通常是用化学气相沉积的方法，经氨（NH_3）与硅烷（SiH_4）反应，或与四氯化硅，甚至与四溴化硅反应，在700～900℃温度范围内生成。

Si_3N_4的激光化学气相沉积可采用连续波CO_2激光或氩离子激光，反应气氛为SiH_4和NH_3。输入真空腔的NH_3和SiH_4混合反应气体在激光的热解作用下，分解为氮、氢和硅。而后氮与硅反应生成氮化硅Si_3N_4沉积于基材表面，而氢则被排出真空腔外。该LCVD过程在640℃以上按下式进行：$4NH_3 + 3SiH_4 \rightarrow Si_3N_4 + 12H_2$。该过程沉积速率很快，可达15 μm/s。沉积层为深灰色，由直径0.1～0.3 μm的$\alpha-Si_3N_4$颗粒组成。沉积层的平均硬度为2 200 HK。沉积层的耐摩擦磨损性能比基材的高2.2～11.75倍，且耐腐蚀性能亦得到改善。另一种值得一提的方法是使用大功率CO_2激光辐照流动NH_3/SiH_4混合反应气体，通过均质形核生成超细粉末来制作高纯度氮化硅薄膜。该纯度远优于常规技术薄膜的纯度。

总体上说，LCVD的Si_3N_4薄膜的附着性、浸蚀速度、应力、化学成分、针孔密度可与等离子CVD薄膜媲美，优于水银敏化的薄膜。当用193 nm激光辐照作用时尤为如此。但是，薄膜的电学性能却远不如常规CVD膜。因此，这类薄膜仅限于用作封装而非电学用途。

此方法也可用于沉积其他类型镀层。另外，此方法亦可与基材无重熔硬化过程同时进行。

4.9　激光表面烧蚀

激光烧蚀是固体在大功率密度激光束辐照下发生的蒸发或升华。

激光烧蚀的应用可以说是非常广泛。许多重要应用均依赖于激光烧蚀。这些应用包括诸如激光焊接或钻孔等工业加工过程、制造薄膜或显微组织的材料加工、激光表面清洗、固态试样的元素分析、激光手术或生物分子结构研究的生物医学应用、激光武器系统等。

20世纪80年代激光烧蚀技术应用的快速发展是与材料科学的需要密切相关的。对于表面工程的应用领域，激光烧蚀用来沉积薄膜，亦称为激光烧蚀沉积（LAD）。在各种薄膜沉积中，通常应用的是脉冲激光烧蚀沉积（PLAD）。通过脉冲激光沉积而生长薄膜已发展到制造特殊薄膜。实际上所有材料－金属、半导体和绝缘体都可沉积。激光表面烧蚀是利用激光烧蚀蒸发靶材材料，而于真空或大气环境中在某基体上实现薄膜沉积的技术。这一技术在80年代已用于烧蚀大量不同种类的固态靶材，是制作大量不同薄膜覆层的非常灵活的方法。在应用中，多个靶材可以同时接受激光辐照而生成复合的薄膜层。激光表面烧蚀是一种非常清洁和快速的过程，需要强烈的吸收和加热（附加蒸发），因而有大范围的固相源材料可供选择。

激光蒸发基本上是一种高真空的技术，适当原子成分的靶材蒸发的能量由一外部激光源提供，如图12.4-147所示。强CO_2激光脉冲的能量足以在非常短的时间内蒸发复合物靶材，而靶材内部的扩散不明显，个体组元的分解几乎可以忽略。这个过程基本上与常规的由其他能源引发的瞬时蒸发相同。蒸发原子凝结的基材置于靶材附近，其在物理性质上几乎没有限制。很多基材如硅、GaAs、石英、麻粒玻璃、金和钛膜、蓝宝石均已用于沉积层的研究。

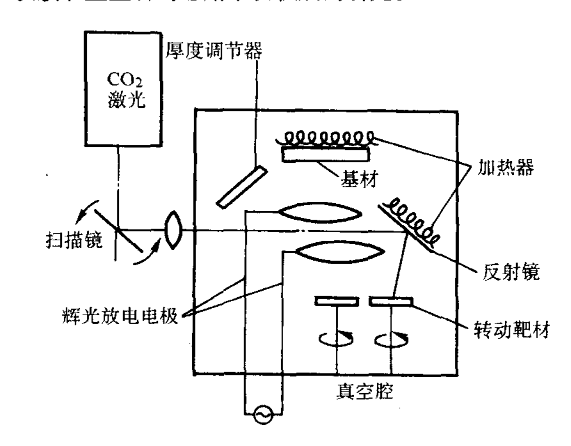


图12.4-147　激光烧蚀薄膜沉积示意图

激光烧蚀蒸发可用于制作多种氧化物、氟化物和半导电薄膜。这主要是因为脉冲激光允许复合物或混合物的等同蒸发，这使得大多数情况下原材料的化学成分在沉积薄膜中可靠地得以再现。

研究发现，激光蒸发产生的ZnO层的结晶性取决于基材种类和温度，且随温度的提高和生长速度的降低而改善。位向一定的多晶体沉积层甚至可以在50～100℃的温度下生长。测定的沉积层的衍射指数在1.98～2.04的范围，而通过激光化学气相沉积（LCVD）得到的则为1.86。该沉积薄膜为n型并导电（电阻率为0.01～1.0 Ω·cm）。但在富氧的环境中退火60 min后，薄膜变为高阻抗（电阻率为10^6 Ω·cm）。另外，试验发现对于给定的蒸发速率，生长速度与基体温度成反比关系。薄膜的生长被认为是Zn和O_2反应沉积的结果，Zn在ZnO表面的附着系数的变化是生长速度随温度减小的原因。测得的典型沉积速率为0.1 nm/s，而生长速度可达0.2 nm/s。薄膜的化学计量只有些微损失，这与被吸附的Zn原子的快速氧化有关。薄膜的生长速度最差比激光化学气相沉积的低一个数量级，最好可为其1/3左右。但是，激光烧蚀蒸发技术比激光化学气相沉积具有更大的灵活性，且略优的薄膜质量使其更具吸引力。

此处亦应指出，连续波（CW）激光也被用于激光辅助蒸发的领域。正如脉冲激光在此领域的应用等效于瞬时蒸发过程，连续波激光技术与常规的热蒸发最相近。残余气体分析表明，应用连续波激光的薄膜中有Zn和O_2的中性原子、大量的Zn离子（比Zn原子多10^3倍）、臭氧（O_3）、原子氧和激发O_2。这说明可能有额外的热作用机理起作用，值得进一步探讨。

强CO_2激光脉冲辐照金属亦会在表面产生局部等离子体。这可引发受激组分与金属原子结合形成厚达1～5 nm的沉积层。

激光表面烧蚀应用的一个重要方面是用脉冲激光烧蚀沉积高温超导薄膜。AT&T贝尔实验室就曾利用激光蒸发技术制造了所谓高温超导材料。早期的研究业已表明在恰当的激光能量密度和相对于靶材表面法线的辐照沉积角度下，可制成相当复杂的多元素材料薄膜。图12.4-148　为一简单的脉冲激光沉积系统。一台准分子脉冲激光（248 nm波长、30 ns脉宽）以几焦每平方厘米的能量密度来辐照化学成分一定的靶材。蒸发的材料主要向前方喷发。通过适当调整氧气压力和基体温度，可获得高质量的超导薄膜。激光沉积过程的特点可概括如下。

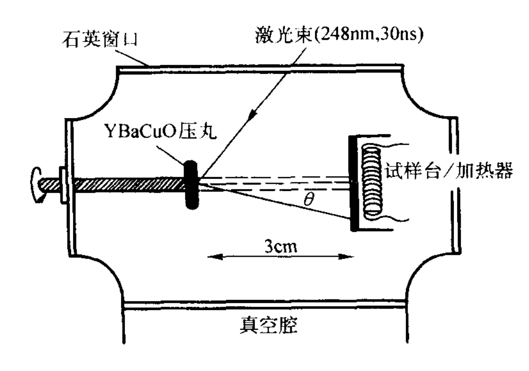


图 12.4-148　脉冲激光烧蚀沉积简图

1）可在单相均质材料上方便沉积复杂的多元素材料薄膜，使本来复杂的制作高质量薄膜的沉积过程变得相对简单。

2）真空腔压力、源靶材与基体的距离、靶材相对于激光束的位向等可独立调控，沉积系统设计的自由度大。源靶与基体分开调节的意义在于小靶材可通过适当的扫描方式在相当大的基体上沉积薄膜。

3）源靶材的利用率比其他任何技术都高。这是由于蒸发材料主要向前喷射，采集率非常高。

4）多重薄膜的制备非常直接易行，仅快速替换激光束路径上的源靶即可。大部分材料的蒸发参数均处在非常共同的范围，因而不难设计出能沉积精致薄膜组织的自动系统。应用脉冲激光沉积业已制备了集成非常复杂的高 Tc 部件。

高温超导体和与之相关的介电和缓冲薄膜层的脉冲激光烧蚀沉积涉及很多材料。这项技术业已应用于制造电光材料、铁电材料等。从中派生出的重要技术之一是交叠材料的制造，如用于异质外延铁电层的室温电极的 YBCO 薄膜。随外延、多元素材料技术的发展，脉冲激光沉积的独特性能使交叠材料的制造成为不可或缺的技术。除已成功地沉积 YBCO、LSCO、BSSCO、TBCCO、NdCeCuO（NCCO）和 BaKNiO（BKBO）超导体外，脉冲激光沉积技术也已扩展到制作各种介电层，如 $LaAlO_3$、$SrAlTaO_3$、YSZ、CeO_2 和金属层如 $SrRuO_3$ 和 $LaNiO_3$ 等等。

入射激光束照射靶材会造成激光束入射角偏离靶材法线。由于阴影效应，在激光辐照下靶材表面形成锥状特征的组织形貌。这导致出现三个问题：沉积率下降、薄膜中溅入的颗粒增加、蒸发物向激光的逸出角的偏移可高达 20°。由于只有在材料逸出卷流的峰值下才能获得最佳的成分和薄膜厚度，卷流方向的偏移是制作高质量薄膜的严重问题。

解决这个问题有一系列方案可循。其中之一是在靶材上作一线聚焦，将光束对称定位于转动靶材中心。光束可上下移动扫描来防止靶材中心部位形成凹陷。光束相对靶材中心的对称定位自动反转激光束对应于锥状形貌的方向，因而可消除任何阴影效应。

激光烧蚀沉积技术相对于大多数其他技术的一个不利方面是薄膜中的颗粒沉积。这个问题的起源是多方面的，但主要与增加靶材表面特征的过程有关。其原因是有时通过狭窄区域连接靶材表面的大的物体会使其主要元素先行蒸发，因而向基体射出颗粒物质。已有两个措施可解决这个问题。其一是被动措施，即采用高度均质和高密度的靶材来限制颗粒物质的产生。靶材采用单一均质相非常重要。此外，通常可采用周期性抛光，以使在蒸发过程中无任何可能的结构形貌在表面生成。此方法可大大去除颗粒沉积问题。对于介电材料，这个问题似乎不太明显。其原因不甚明了。另一个是主动措施，即采用一个速度过滤器来阻断缓慢运动的大颗粒物质而使快速原子和分子蒸发物通过。一种速度过滤器是以叶片结构去除运动慢的粒子而只允许速度超过 nfl 值的组元通过。其中 n 为叶片数量，f 为每秒转速，l 为叶片长度。有关研究表明使用速度过滤器后薄膜中颗粒密度大幅下降。因而当无高密度均质靶材时，就可考虑在激光卷流中应用速度过滤器。

有两种不同于常规表面分析的方法可用来实时分析表面沉积薄膜的动态过程，以沉积出高质量的薄膜。一种是采用反射高能电子衍射系统进行现场观测。该系统适用于不需要稳定的高氧分压的分子系统，已制造出在 80 K 超导的（Ca，Sr）CuO_2“无限层”超导体。另一种是应用脉冲宽度为 0.5 ms的脉冲氧气源。这为物质沉积提供了高的即时压力，其持续周期为 20 ~ 30 ms，而不必将腔体压力提高至高于 1.33 MPa 的压力。研究表明，在薄膜生长过程中，YBCO 表面需要大的氧流量；即使氧气比蒸发物滞后到达沉积表面仅 100 ms 也会导致质量低下的薄膜。

近年来，脉冲激光烧蚀沉积的应用日趋广泛，已用于沉积包括如碳化物、氮化物和氧化物等各种材料。脉冲激光烧蚀沉积的耐高温材料的碳化物薄膜作为耐磨覆层已经广泛用于工业。有人用倍频 Nd-YAG 激光（$\lambda = 532$ nm；$\tau = 10$ ns；10 Hz 脉冲重复频率）在具一定位向的硅基体上沉积了一系列耐高温的碳化物薄膜，包括碳化钛（TiC）、碳化钽（TaC）、碳化锆（ZrC）和碳化铪。所用的设备配置包括装有石英窗口供激光束入射的真空腔体、原位光学分析、可加热的基体样台和转动靶材支架。腔体内可达到的最低压力为 1.6×10^{-4} Pa。激光束以 45°角入射靶材。靶材为纯度为 99% 的热压碳化物片。（111）和（100）取向的硅基体与靶材的距离为 2.5 cm。所用激光能量密度在 0.5 ~ 15 J/cm^2 的范围。

碳化钛和碳化钽是耐高温材料，具有高的热稳定性和良好的耐腐蚀性能，作为覆层而广泛地应用于高温技术领域。烧蚀沉积的研究发现，对应于激光的能量密度，碳化钛的烧蚀存在几种蒸发机制，从而导致不同的薄膜成分。碳化钽的烧蚀则主要为单一蒸发机制。关系靶材特性的烧蚀机制、气相成分和激光能量是影响薄膜生长模式的基本因素。碳化钛和碳化钽的不同生长机制是与气相特性和激光气体卷流与基体的交互作用相关的。含有金属和碳、中性和电离的粒子的气体卷流中不同的电离度是两种碳化物的区别，高电离度下的碳化钛一开始便具有层 - 层生长机制，而且高能量的气体卷流使基体可在室温下实现沉积；而低电离度下的碳化钽的生长则是从形成小岛形貌而长成柱状，且同样情况下基体至少需要 300℃的温度。其他研究证实，碳化钛的烧蚀有两种不同机制。在低激光能量密度下（达 3 J/cm^2）为非协调蒸发的热机制；在高激光能量密度下（> 3 J/cm^2）为可能与一种相爆炸机制有关的协调蒸发，或者是非热机制。

碳化锆（ZrC）是一种新颖陶瓷，具有良好的热稳定性、硬度和耐腐蚀性能。碳化锆的烧蚀机制与碳化钽相似，为无任何热平衡过程的单一机制。ZrC 薄膜的生长按岛状机制进行，薄膜层质地均匀、致密。测得的 ZrC 薄膜硬度为 35.6 GPa，比 ZrC 块的 34 GPa 略高。

碳化铪（HfC）薄膜具有优秀的硬度和耐磨性能而广泛应用于各种摩擦工程设备中。而且，它具有高熔点、良好的耐腐蚀性能和低热导性，是高温应用的理想材料。薄膜沉积在 25 ~ 800℃不同的基体温度下进行。薄膜由晶状 HfC 构成。当基体温度为 400℃时薄膜质量最好。分析表明，碳化铪的激光烧蚀沉积具有与碳化锆相同的单一烧蚀机制。碳化铪薄膜因其激光卷流较低的电离度而呈柱状生长。薄膜 - 基体的结合良好；薄膜的硬度与大块 HfC 的相似（0.5 N 载荷下为 18 ~ 29 GPa）。

最近，激光表面烧蚀又已用于钕（Nd）、镨（Pr）碳化物薄膜的沉积。这两种稀土元素的碳化物与潜在的镅（Am）的碳化物的物理化学性能相近，后者是航天器推进发动机原

子反应釜内壁碳基体上可能应用的沉积薄膜。研究表明，烧蚀中气相中的气团主要为$(MC_2)_n$化学结构（M为金属），而与开始的材料性质（即纯碳化物或混合的氧化物－石墨粉末）无关。气相反应在烧蚀沉积中起显著作用。沉积的两种碳化物薄膜均为非晶态，而与基体的温度无关。

氮化硼（BN）是一种III-V族元素的化合物，具有高硬度、高熔点、大的能带间隙和低的介电常数。BN有数种不同的结构。六方晶系的BN（h-BN）可用作耐腐蚀和绝缘膜。它具有热稳定性，高热导率，并有类似于石墨的润滑性能。可用作高温绝缘子、晶体生长的坩埚、热沉和自润滑覆层。氮化硼薄膜可用数种不同技术进行沉积。用化学气相沉积（CVD）可制成非晶或六方结构的薄膜；用溅射或离子束沉积方法可生成立方结构。在激光烧蚀沉积中，靶材为99%纯度的商品氮化硼，制成1.3 cm直径球直接用于薄膜沉积。转动的氮化硼靶材受前述的倍频Nd:YAG激光辐照，其他条件亦同。基体温度在25～800℃的范围。N_2和NH_3气体压力在50～2 800 Pa范围变动。研究发现，在室温、200～700 Pa压力范围的N_2环境和11 J/cm^{2}激光能量密度的条件下得到的薄膜的晶体学特点和成分最佳。低温条件下制作晶体薄膜是激光烧蚀沉积优于其他沉积技术的特点。

立方晶格的氮化硼（c-BN）激光烧蚀沉积也是近年来的热门领域。立方晶格的氮化硼具有高硬度、高电阻率、高热导性、高化学惰性和大的能带间隙。此外，c-BN膜易于掺杂（n和p型均可），是有前景的UV段发光源。业已有多种沉积方法得以应用，如电子束蒸发伴随氮离子辐射长大中的薄膜、射频活性溅射。沉积一般在基体加热的情况下进行。已有一些脉冲激光烧蚀沉积c-BN膜的报道。这种过程需佐以强离子辐射和基体加热至600℃以促使薄膜生长并得到化学计量的氮化硼。薄膜一般为多晶体和非晶相的混合物。有人不借助于离子辐射和硅基体加热，在低压（5 Pa）N_2环境下用高能量密度（6 J/cm^{2}和12 J/cm^2）KrF准分子激光脉冲（$\lambda=248$ nm，$\tau=30$ ns 10 Hz脉冲重复频率）烧蚀六方晶系的BN靶材，沉积出立方晶格的氮化硼。分析发现，用6 J/cm^{2}沉积的膜中立方晶相的含量比12 J/cm^{2}能量密度的多。

纳米晶粒的c-BN的沉积主要用作金刚石化学气相沉积的形核核心。这是因为金刚石核芯会在加热至沉积温度时与含铁的金属基体反应而导致部分石墨化。而c-BN在加热到高温与含铁金属接触时是稳定的，且晶格常数与金刚石非常相近，故是金刚石形核的理想替代材料。有人用红宝石激光（$\lambda=698$ nm，$\tau=1$ ms，能量密度3×10^5 W/cm^2）烧蚀纳米c-BN粉末制的靶材，在Si和NaCl基体上沉积了c-BN薄膜。

硒化锡（SnSe）是IV-VI族元素构成的半导体，熔点860℃，能带间隙为1 eV。硒化锡薄膜在光致电压系统有非常广泛的应用，并被用作记忆开关器件。多种物理和化学方法可用于SnSe薄膜沉积。研究表明，激光烧蚀技术亦适于SnSe沉积薄膜的外延生长。靶材的化学性能及其热物理性能对沉积薄膜的成分和质量有影响。激光卷流和靶材上激光束的大小强烈影响卷流的形状和速度。这对蒸发材料在基体上的分布和沉积时间的确定非常重要。激光能量密度对沉积薄膜的生长位向和形貌有影响。提高能量密度显著改变激光－材料的交互作用。已观测到每个脉冲下材料的蒸发量很大，提高激光能量密度会增加沉积率。相关结果如表12.4-13所示。

三元铁磁性合金NiMnSb被用于III-V族半导体结构的极化自旋注入，用以制作“自旋器件”，如自旋晶体管、自旋记忆存储和量子计算机。NiMnSb合金在费米能级具有100%自旋极化的特点，但是其电子性能主要决定于其结构常数。这就需要获得NiMnSb化学计量结构，良好有序的薄膜。NiMnSb/半导体结构可用如射电磁控管溅射和分子束外延生长技术实现。采用脉冲激光沉积多元合金（特别是磁性合金）的最主要原因是能实现靶材的化学计量结构向薄膜的传输。KrF脉冲准分子激光（$\lambda=248$ nm，$\tau=30$ ns，10 Hz脉冲重复频率，最大600 mJ/脉冲）沉积的研究表明，靶材的结构对沉积薄膜的质量有影响。对于压制并烧结的球状靶材和多晶体盘状靶材（组分元素在氩气中经射频加热熔化而成），激光烧蚀的效应不同，这影响着薄膜的化学计量结构。采用多晶体靶材在抛光的基体上激光沉积的薄膜质量好于同样条件下应用压制烧结的靶材沉积薄膜的质量。

表12.4-13 激光能量密度对SnSe沉积膜性能的影响

沉积膜性能	低能量密度至2 J/cm^2	高能量密度2～3.5 J/cm^2
形貌（SEM）	柱状（3D）	层状（2D）
生长位向（X－射线）	011	200
与基体的结合性	低	高
沉积速率/nm·脉冲$^{-1}$	1～2	2～8
取自电阻率的激活能/eV	0.009	0.009

激光烧蚀沉积的研究与应用领域越来越广泛。fs（飞秒）激光（$\lambda=800$ nm，$\tau=150$ fs，1 kHz脉冲重复频率）烧蚀碳靶材沉积碳薄膜，KrF激光沉积铜－酞花青薄膜，多组元氧化物［$PbZr_xTi_{1-x}O_3$（PZT），$La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$（LSC）和MgO)］激光烧蚀沉积中物流特性的研究，六苯基乙硅烷薄膜KrF激光沉积的速率的研究，多靶材系统多覆层激光沉积，准分子激光在钛合金基体上沉积牙科材料羟基磷灰石薄膜，准分子激光（248 nm）沉积二氧化铪、二氧化锆和氧化钇光学薄膜，激光烧蚀石墨沉积非晶类金刚石碳膜，激光烧蚀物质光谱（LAMS）方法应用于单脉冲作用于靶材激发的离子种类分析，透明靶材（SiO_2）薄膜沉积后侧和前侧激光烧蚀中等离子体的行为影响，等等。

4.10 激光表面处理应用

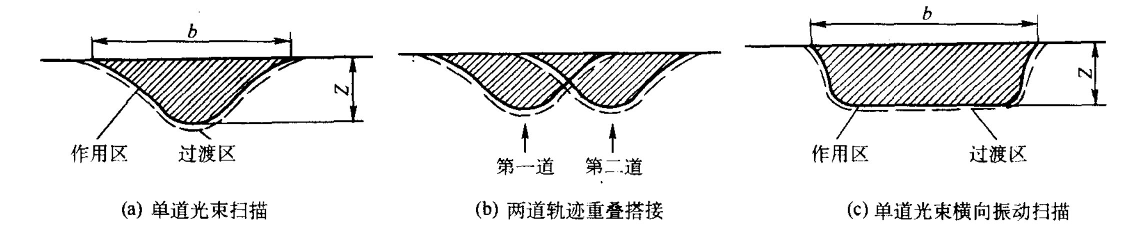
激光表面处理业已广泛地应用于现代制造工业。本章节的前述部分已对多种激光表面处理的工艺、特点及有关应用作了介绍。可以说各种激光表面处理的应用各具特色，实例不胜枚举，本部分拟对激光表面处理应用的有关方面加以概括与补充。

激光表面处理是工业激光应用的主要领域，是一项重要的表面处理技术。其主要特点就是允许对工业零部件进行局部处理（如淬火、重熔、合金化、熔覆、非晶化处理等）来改善工作面的使用性能，而不影响基体材料的基本性能。而且，激光可对其他方法难以触及的工件位置进行处理，如感应加热淬火硬化中电感线圈不能达到的部分、零件的沟、槽部位、管型零件内壁等。局部激光材料辐照的快速加热和冷却效应引起的热影响区的残余应力小，工件变形小得可以忽略。此外，由于与工件无接触仅依靠光束扫描进行加工，复杂零件的处理不难实现自动化过程。因而，激光表面处理对诸如下述情况的应用具有明显的优越性：复杂形状的零件表面、工件的变形必须限制在最低水平时，常规方法难于对工件的处理部位加热时和仅需对工件进行局部处理时。另外，激光处理可在空气中进行，其应用范围要比电子束处理广泛。

激光表面处理通常采用散焦的光束（如图12.4-115所示）。在给定的激光功率下，通过调整离焦量可以获得适于不同表面处理所需的激光功率密度。如前所述，连续波式和脉冲式激光均可用于激光表面处理。连续波式激光表面处理区域的尺寸参数，如宽度、深度、表面粗糙度和组织与性



能，取决于激光功率密度、光斑尺寸、扫描速度、材料的性质和形状以及表面预处理状态等等。大面积的处理是通过单道光束扫描轨迹的重叠实现的。图 12.4-149 展示的是连续波 CO_2 激光在材料表面的作用区域。图示是能量近高斯分布的连续波 CO_2 激光束作用的结果。因而与之对应的作用区最大深度在中间部位（图 12.4-149a）。也可看出（图 12.4-149b），光束轨迹重叠的区域的深度不均匀，而且其中过渡区发生的交叠会影响该部位的激光作用效果。例如在钢材激光淬火处理的情况下，交叠处会发生回火而软化。



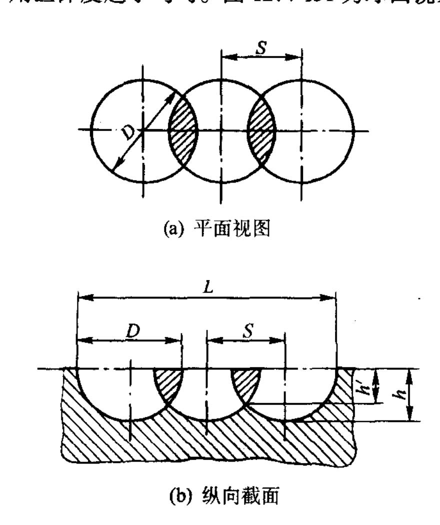
(a) 单道光束扫描 (b) 两道轨迹重叠搭接 (c) 单道光束横向振动扫描

图 12.4-149 连续波 CO_2 激光在材料表面的作用区域横截面

b—作用区表层宽度；Z—作用区最大厚度

采用光学积分镜、波导镜以及振镜可以实现光能的均匀分布，在增加扫描宽度的同时获得均匀的作用深度（图 12.4-149c），从而获得均匀厚度的作用区。在激光熔覆时，则可以获得厚度均匀的大面积熔覆层。

脉冲激光表面处理时的作用区是由一系列单个脉冲形成的小区域的部分重叠构成的。因此，除了激光功率、激光能量密度、脉冲宽度、脉冲频率、光斑尺寸和材料特性外，激光作用区的图形重叠也影响着激光作用的效果。重叠的光斑对作用区域的宽度、深度、表面状态和组织、性能均有重要作用。表征其作用的是光斑重叠系数 K。K 定义为光斑直径和光斑的步进距离 S（即光斑中心的移动距离）之差与光斑直径之比，即 $K=(D-S)/D$（图 12.4-150）。由图 12.4-150（b）可以看出，当 K 值接近 0.5 时，相邻两道脉冲激光轨迹的作用区深度趋于均匀。图 12.4-151 为球面镜聚焦激光

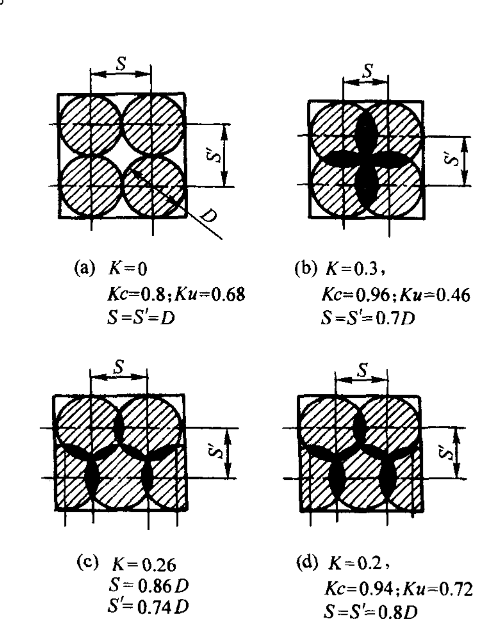


(a) 平面视图

(b) 纵向截面

图 12.4-150 脉冲激光光斑线性移动的作用区分布

脉冲辐照靶材形成的作用区域图案。可以用两个参数描述激光表面处理的情况，即覆盖系数 Kc 和脉冲利用系数 Ku。其中，$Kc=F'/F$，F' 为实际辐照面积（要减去重叠面积），F 为预期覆盖面积；$Ku=4F'/n\pi D^2$，n 为脉冲数。而覆盖效率（单位时间内被辐照的面积）为 $P=Kuf\pi D^2/4$，f 为脉冲重复率。例如对于激光表面硬化的情况，当激光作用区中允许存在未硬化区时，可以考虑图 12.4-151a 的图案。覆盖系数较低而脉冲利用系数较高，故而硬化处理的效率比较高。对图 12.4-151b 图案，覆盖系数 Kc 很大，但 Ku 低。加工效率低。而且，重叠的面积比较大，增加了回火区的局部软化；同时浪费了激光脉冲的能量。若把相邻两排激光作用区的中心沿水平方向相对错开（如图 12.4-151c、d 所示），则上述不足可以得到补偿。其中最佳的可谓 $S=S'=0.8D$ 的情况。



(a) $K=0$, $Kc=0.8$; $Ku=0.68$, $S=S'=D$
(b) $K=0.3$, $Kc=0.96$; $Ku=0.46$, $S=S'=0.7D$
(c) $K=0.26$, $S=0.86D$, $S'=0.74D$
(d) $K=0.2$, $Kc=0.94$; $Ku=0.72$, $S=S'=0.8D$

图 12.4-151 脉冲激光圆形光斑在靶材上的作用图案

（S 和 S' 分别为光束在 X 和 Y 轴方向的步进距离；D 为光斑直径）

若采用圆柱面聚焦镜聚焦，则可得到长圆形光斑，需要考虑的加工因素与圆形光斑的类似。

通常，激光被用来处理平面（图 12.4-152）或三角形截面（如 V 形导轨）的结构，旋转对称的表面如衬套轴承的摩擦面、曲轴、活塞、气缸、活塞环、轴承圈等；特殊形状的表面如凸轮、离合器部件、阀座等；切割刃结构的表面如切割工具、刀具、锯等，或成形工具如锻模等。图 12.4-153 为几种特征零件的激光表面加工过程示意图。一些激光表面处理的应用实例如图 12.4-154 ~ 图 12.4-166。

激光不仅可用于加热置于空气中的材料，亦可用于加热置于其他部分透射环境中（其他气体或液体如水）的材料；或通过部分透射的介质进行加热。自然，在真空中激光束传输的效果最好。



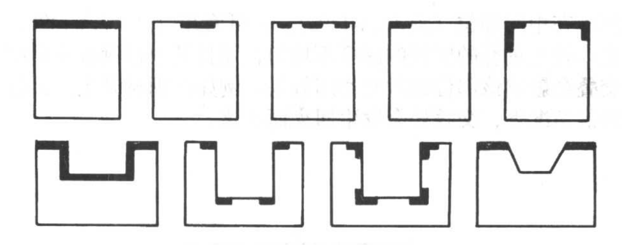
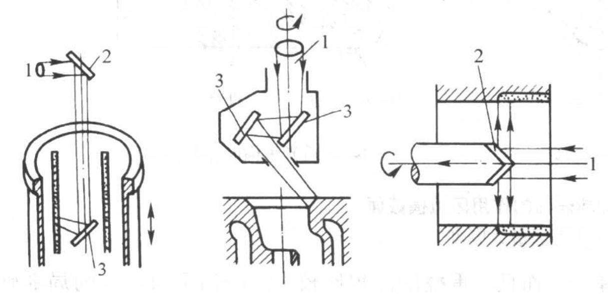
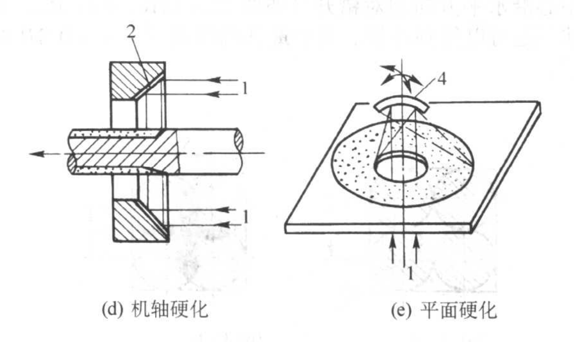


图 12.4-152　工件平面激光加工处理部位示例



(a) 内燃机汽缸壁硬化　(b) 阀座合金化　(c) 管型零件内壁硬化



(d) 机轴硬化　(e) 平面硬化

图 12.4-153　激光表面加工过程示意图

1—激光束；2—平面镜；3—聚光镜；4—振镜

此外，激光可以脉冲的方式在极短的时间（甚至十亿分之一秒的数量级）内将足够大的能量传送至特定加热点，而不会使加热点周边区域的温度发生变化。热量只有在激光加热的循环完成后才会经传导到达这些区域。这实际上排除了加热过程中的氧化或可燃材料的燃烧，并提供了通过吸收层加热材料而材料表面不会被吸收层中的物质污染的可能性。另外，由于激光加热过程的微机控制自动化，易对加热参数进行精确控制和快速调节。

激光处理与其他表面工程技术方法结合会取得不同的处理效果。激光处理可与下述过程结合：热处理和热－化学处理、喷丸处理（激光处理前后均可）、热喷涂、放电加工(EDM) 沉积或爆炸、离子植入、制作薄膜层的化学气相沉积（CVD）和物理气相沉积（PVD）。将激光加热与机加工结合能加工其他方法难以加工的材料；激光加热与材料焊接结合亦会取得有益效果；低功率激光亦可用于主要激光处理前的材料预热。

激光处理的优点与电子束处理的类似，但免除了电子束处理中有害 X 射线、真空以及表面需去磁的限制。激光处理的不足为：需要遵守严格的安全规程，需要提高表面的能量吸收，镜面的寿命短，激光器设计复杂、价格昂贵（每一瓦功率需几至几十美元）。总体看来，激光处理的优点大于缺欠。经激光处理的工件寿命会提高数十个百分点乃至几倍。近年来，运用激光来提高金属材料表面性能的厂家愈来愈多。工业激光的数量及其应用的范围都在不断扩大之中。

下面是激光表面处理的典型实例（见图 12.4-154 ~ 图 12.4-166）。

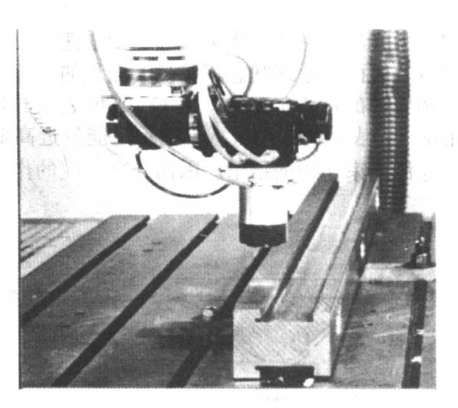


图 12.4-154　机床导轨的激光淬火

材料：铸铁 5 kW CO_2 激光器

波导镜　带宽 20 mm　$v = 0.6$ m/min

硬度：650HV



图 12.4-155　定位环的激光淬火

材料：C60　5 kWCO_2 激光器

波导镜　带宽 15 mm　$v = 0.65$ m/min

淬火深度：1 mm　硬度：700HV

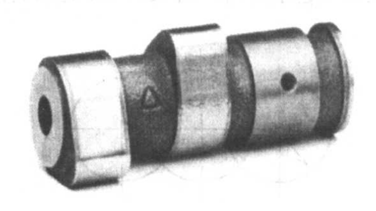


图 12.4-156　凸轮轴的激光淬火

材料：铸铁　CO_2 激光　4.5 kW

波导镜　带宽 15 mm　$v = 0.9$ m/min

淬火深度：1.2 mm　硬度：800HV

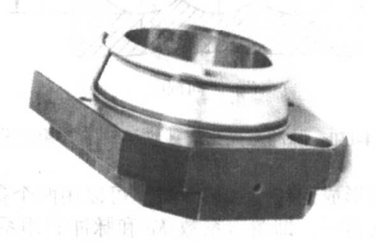


图 12.4-157　法兰凸缘的激光淬火

材料：42CrMo4V

1—CO_2 激光 4.7 kW 带宽　10 mm

$v = 1.5$ m/min　淬火深度：0.3 mm　硬度：500HV

2—CO_2 激光 5 kW　带宽 6 mm　$v = 1.8$ m/min 淬火深度：0.2 mm

硬度：550HV



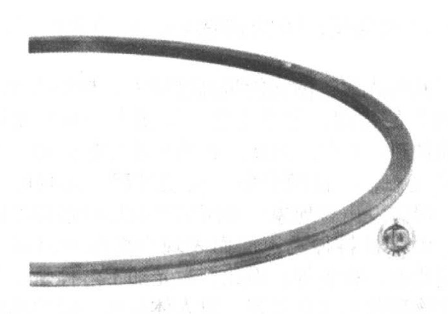


图 12.4-158　活塞环激光重熔
材料：耐热钢　ϕ420 mm × 8 mm　5 kW CO_2 激光器
重熔宽度：4 mm
重熔深度：1.2 mm

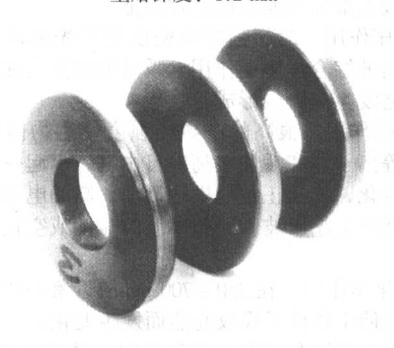


图 12.4-159　钛合金工件激光气体表面合金化
材料：Ti6A14V　ϕ200 mm × 20 mm
5 kW CO_2 激光器　氮气 30 L/min
扫描速度：5 mm/min
合金化宽度：16 mm（圆柱面、搭接）
合金化深度：0.15 mm
硬度：1 800HV

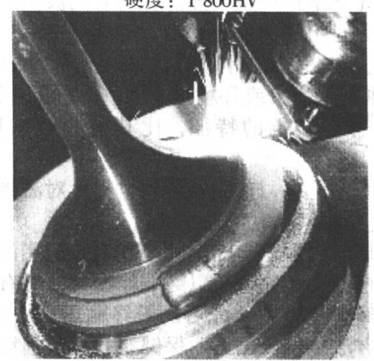


图 12.4-160　阀杆密封面激光熔覆
材料：耐热钢　ϕ60 mm
5 kW　CO_2激光器　Co 基合金粉末
熔覆速度：0.3 m/min　硬度：650HV

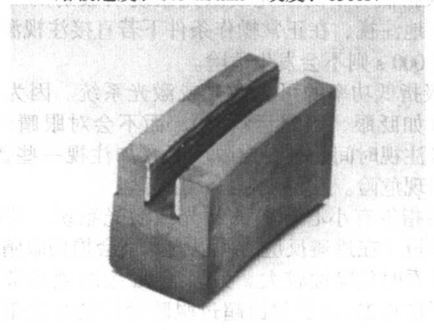


图 12.4-161　活塞摩擦面激光熔覆
材料：耐热钢　　CO_2激光 2 kW
NiCrBSi/WS 粉末 熔覆层厚度：1 mm
熔覆速度：1.2 m/min　硬度：620HV

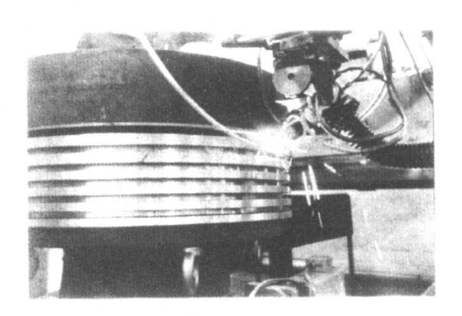


图 12.4-162　活塞摩擦面激光熔覆
材料：耐热钢
填充材料：药芯焊丝
5 kW CO_2 激光器　v = 1.2 m/min



图 12.4-163　辊环激光熔覆
材料：低合金钢　CO_2 激光 6 kW
Co 基合金粉末 熔覆层厚度：1.5 mm × 3 层
熔覆速度：0.3 m/mim　硬度：700HV

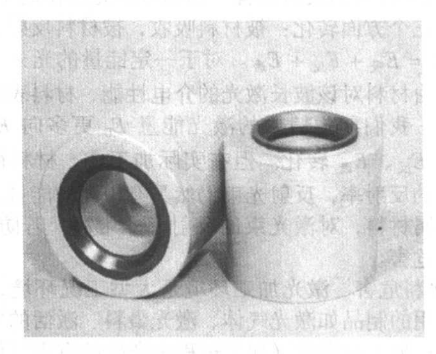


图 12.4-164　汽车阀座激光熔覆
材料：AlSi10Mg　CO_2激光 6.8 kW
AlSi12 + Deloro15 粉末
熔覆速度：0.6 m/min　硬度：340HV



图 12.4-165　螺旋激光熔覆直接成型
材料：不锈钢　CO_2 激光 4 kW
Deloro50 粉末　熔覆层厚度：1.2mm × 5 层
熔覆速度：0.4 m/min　硬度：610HV

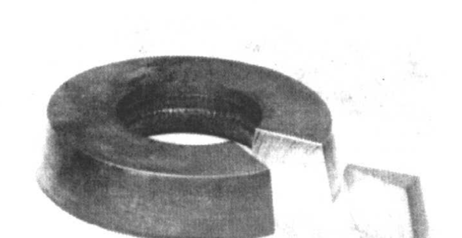


图 12.4-166 凹模激光熔覆
材料：CrMo 耐热钢 5 kW CO_2 激光器
$v=0.4$ m/min
熔覆层深度：1.5 mm
硬度：600HV

5 激光加工安全防护

5.1 激光加工环境中可能的危害

（1）可能的危害种类

激光加工作业环境中存在的危害有多种多样，致害原因来自各个方面。大体上分为以下几类。

1）辐射危害 激光作为高能光波，所带来的辐射危害包括：直接或反射的激光光束导致的危害；离子辐射导致的危害；由闪光灯、放电管或射频源发出的伴随辐射（紫外、微波等）导致的危害；因光束作用是目标靶发出二次辐射（其波长可能不同于该光束波长）导致的危害。

2）加工材料的反射危害 高功率激光束作用于材料时，其能量向三个方面转化：被材料吸收，被材料反射，透过材料。即 $E_0=E_{吸}+E_{反}+E_{透}$。对于一定能量的光束，三部分的比例值由材料对该波长激光的介电性能、材料表面状况等因素决定。我们期望输入的激光能量 E_0 更多向 $E_{吸}$ 转化，而不要向 $E_{反}$、$E_{透}$ 转化。但在实际加工中，材料往往对激光有较高的反射率，反射光束仍然具有较高的能量。尤其是铝、铜金属材料，对激光束的反射率非常高。若防护不当，极易造成危害。

3）物料危害 激光加工环境是大型工况环境，激光加工机所使用的制品如激光气体、激光染料、激活的气体等导致的危害；加工有害物（加工过程中产生的有害气体、高温碎片与飞溅物，熔渣等）。

4）机械危害 激光加工系统为大型机械系统，包括有激光器、激光电源、加工机床、激光水冷系统、上下料装置，在使用过程中也有发生人身伤害事故的可能。

5）电气危害 激光加工系统是强电系统，同时某些激光器采用射频激励方式，将辐射射频电磁场，也可能存在对人体的伤害。

6）噪声危害 涡轮风机、加工机床、水泵、加工过程气流高速引致板材振动等，都是可能的噪声源。

7）热危害 高功率激光对金属材料的作用以加热、熔化、汽化、蒸发等作用为主，因此势必造成热量大量流失在空气中，造成对环境和人员的热危害。

8）振动危害 设备所导致的振动环境作用于人体的各种内脏器官与感官，都可能引发相关疾病和功能失调。

以下我们就这些危害可能性，分类讨论几种主要的致害因素。

（2）激光辐射

1）激光的特点 不同于普通电磁波（无线电波或普通光源发光），激光具有很独特的电磁辐射特性。主要体现为四大特点：① 高亮度；② 方向性好；③ 单色性好；④ 相干性好。

相对于其他光源，激光能量高度集中，与物质作用时会使其发生明显的物理、化学变化。可使大多数非金属、金属、有机物加热、熔化、汽化。在功率密度较高时，直接将材料烧蚀成气态，并伴随分解、氧化过程，同时可出现发光、发热、爆破发声等现象。作用后的物质经过高温转变回到低温后，由于材料种类不同而表现为熔融冷凝态、碎裂态，氧化钝化态、粉尘等。因此，激光加工过程是一个剧烈反应的光致物理化学反应过程，对人体具有一定的危害性。

2）激光与生物组织相互作用的几种效应

① 光热作用。激光辐照使作用区组织吸收光能，局部升温加热。当温度升到 55～60℃时，生物体内蛋白质凝固变性，部分或全部失去原有的生理机能。

② 光压作用。对超强功率密度的激光来说，由于光子与生物体间的综合性协调作用，瞬时的高温会使组织内产生气泡，随之发生热膨胀形成压强。

③ 电磁作用。很高的电磁场强度使生物体尤其是动物体内形成等离子体和活性很高的自由基，引起一些非正常的生物化学变化，扰乱正常的生理活动。高的电场强度还可通过电场伸缩产生超声波，而超声波的振动或空化作用可使细胞破裂。

④ 光化学作用。在 350～700 nm 的近紫外线和可见光照射，均可能使生物分子吸收光能而发生变化。

以上几种作用共同形成了激光对人体组织的损伤机理。各种作用的差异性主要表现为：照射时间为纳秒和亚纳秒时，主要是光压效应；照射时间为 100 ms 至数秒时，主要为热效应；照射时间为 100 s 时，为光化学效应。

对波长响应而言，激光波长越长，光热效应越明显；而波长越短，光化学作用越明显。在所有的波段，光的电磁作用都存在，只是组织的反应程度不一样。

3）激光辐射危害的评价方法 激光危害的两大特殊性（区别于其他职业场所或环境危害）：一是可达危害距离远；二是呈现一种射线枪的特征，比其他职业病更容易造成危害。

阐明激光的危害，首先要讲到世界上对激光束危害的分类评价方法。

一般依据激光器输出光的功率或系统所用的激光的能量对激光器进行分类。并且是以终端输出（即对有调节控制部分的激光器经调节控制部分后的最终输出）来进行划分的。最早的划分方法是由美国工业保健、教育和福利咨询委员会学部在 1973 年提出的，一般称为四级分类法。

1 级代表激光或激光系统在正常操作下不会对人体造成伤害。

2a 级指低功率的激光或激光系统所放射的可见光不会被长时间地注视，在正常操作条件下若直接注视激光的时间不超过 1 000 s 则不会发生危险。

2b 级指低功率的可见激光或激光系统。因为人具有逃避反应（如眨眼、眼球运动等），而不会对眼睛造成伤害。但在直接注视时间超过一定限度时（如注视一些普通光源）则可能出现危险。

3a 级指带有小心标签的激光或激光系统，若裸眼注视的时间极短（在逃避反应时间以内）不会损伤眼睛；但通过会聚镜片看时危险性较大。另一类 3a 级的激光带有危险标志，它可在 0.25s 内放射出超过眼睛允许的曝光量，但危险性仍较小。

3b 级指那些不能直接注视的激光或激光系统。这包括在镜面反射光线内观察。通常 3b 级激光不会产生危险的漫反射。

4 级激光或激光系统的危险不仅存在于直接射出或镜面反射的光中，而且在漫反射中也存在危险。这种激光器可能会像火一样对皮肤造成很大的伤害。大多数工业用激光器都属于 4 级激光。

根据这一分类方法，我们相应地将激光器进行分类，如表 12.4-14 所示。

表 12.4-14　常用工业环境中激光器分级

（光束直径为 1.0 mm）

CW laser	λ/nm	class 1/W	class 2/W	class 3b/W	class 4/W
He-Ne	632.8	$\leqslant 7\times10^{-6}$	$\leqslant 10^{-3}$	$\leqslant 0.5$	>0.5
LD	670	$\leqslant 24\times10^{-6}$	$\leqslant 10^{-3}$	$\leqslant 0.5$	>0.5
	780	$\leqslant 0.18\times10^{-3}$	—	$\leqslant 0.5$	>0.5
	850	$\leqslant 0.25\times10^{-3}$	—	$\leqslant 0.5$	>0.5
	905	$\leqslant 0.32\times10^{-3}$	—	$\leqslant 0.5$	>0.5
Nd:YAG	1 064	$\leqslant 0.6\times10^{-3}$	1×10^{-3}	3×10^{-3}	>0.5
CO_2	10 600	$\leqslant 0.6\times10^{-3}$	1×10^{-3}	3×10^{-3}	>0.5

这种分类定级称为时间级别 t_{max}，在 8 h 工作日内不能超过 3×10^4 s。

一般来说，加工用激光器或激光系统都属于第 4 类激光系统，即属于最高危险性的激光系统。因此在进行激光加工等大功率激光应用的场合，应当非常注意激光防护的问题。

4）眼睛的防护　人眼可能接触激光辐射观察的形式有以下几种。

图 12.4-167 是最危险的形式。图 12.4-168 次之。图 12.4-169 的危险性降低。图 12.4-170 除了高功率 4 级激光器以外漫反射是不会造成危险的。在激光加工过程中，后三种形式最为常见。

人受激光辐照时，激光对眼睛的损害主要是在眼部组织每单位体积吸收能量最多的部位。有大量针对人眼各部位包括角膜、玻璃体、晶状体、视网膜对光波长的敏感关系的研究，并逐渐获得视见函数。当激光发射波长在可见光和近红外区时（0.4～1.4 μm），可能引起视网膜损伤。因为眼屈光介质可将入射光束高度会聚成很小的光斑，从而使视网膜单位面积内接受的光能，比入射到角膜的光能提高 105 倍。在紫外线和红外光谱范围内（0.4～1.4 μm 之外）的激光对眼部的影响主要在角膜。但某些波长的激光也可能达到晶状体并对其结构造成损伤。波长范围在 180～315 nm 具有光化学性的紫外射线可被角膜吸收。这些波长的光会对角膜造成损伤。波长在 315～400 nm 的近紫外 A 区（UV-A）辐射能被晶状体吸收，可能导致某些白内障。在可见光波长 400～780 nm范围内的辐射及近红外波长 780～1 400 nm范围的辐射可穿过眼球中的介质到达视网膜而强度损失很小，这些光线在视网膜上会聚的光斑直径在 10～20 μm。这种会聚产生的强度足可以损伤视网膜。因此波长范围在 400～1 400 nm 为视网膜危险区。若角膜经常受 400～550 nm 的曝光或持续曝光时间达数分钟或数小时则是非常危险的。波长在 3 μm～1 mm的远红外辐射（IR-C）被眼睛的前部吸收。10.6 μm 的 CO_2 激光可造成该部位的损伤。波长在 1.4 μm 的中红外辐射（IR-B）透入较深，可能诱发某种白内障。近红外辐射（IR-A）过度的曝光可能也是这种白内障的诱因。可见激光与红外线激光对眼屈光介质的透射率在 42%～88%，视网膜与脉络膜有效吸收率在 5.4%～65%之间。需要注意的是，一个低功率激光辐照在金属表面可能比高功率激光更能引起镜面反射危害。因为低功率激光在消熔阈值下不会引起金属表面的消熔。

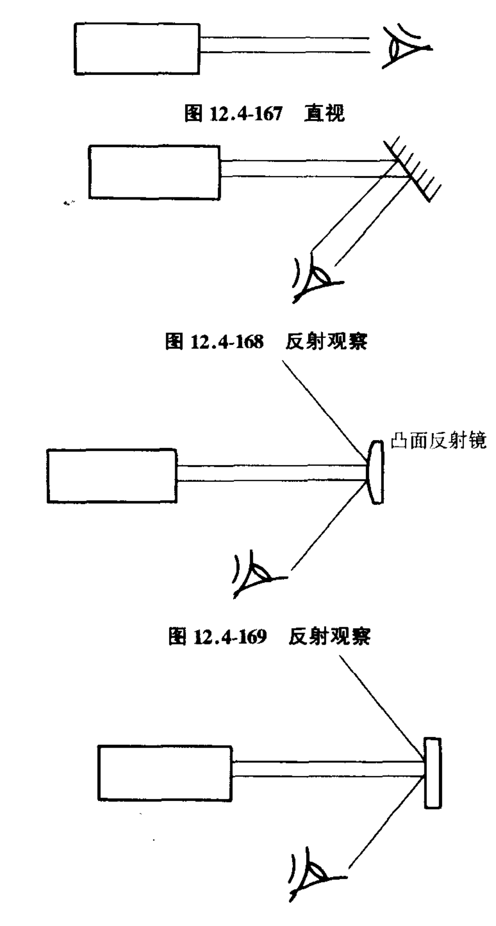


图 12.4-167　直视

图 12.4-168　反射观察

图 12.4-169　反射观察

图 12.4-170　扩展光源漫反射观察、散射观察

根据以上激光对眼睛的危害性，一般应该采取的眼睛防护的措施包括：

① 对激光束进行工程性密封；

② 佩戴激光防护镜；

③ 防护镜必须明确标记以防止在有效范围之外使用；

④ 严禁直视光束；

⑤ 尽可能在白天工作。

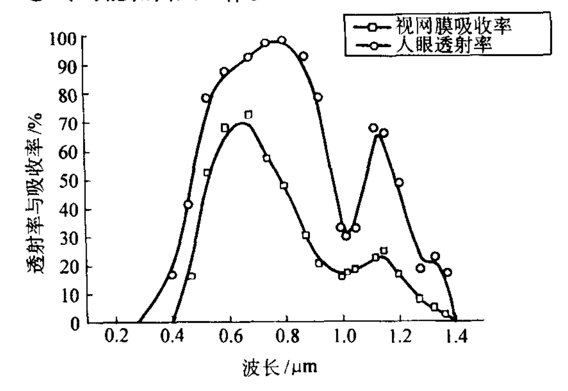


图 12.4-171　人眼的透射率和视网膜吸收率与入射激光波长的函数

5）皮肤防护　皮肤相对眼睛而言，受激光的伤害可能性要小些。皮肤分为表皮和真皮。而皮肤的颜色主要由黑色素决定的。皮肤中至少在遇到黑色素粒之前，对大多数类型的激光是透明的。黑色素粒是皮肤中的主要的吸光体。黑色素粒对可见光、近紫外线和红外线的光谱反射比有明显的差异。对波长短于 0.3 μm 的紫外线或波长长于 3 μm 的红外线，皮肤的光谱反射比大约为 0.05，几乎全部吸收。皮肤对

约大于3 μm的红外激光的吸收发生在最表层。由可见光（400~700 nm）和红外（700~1 060 nm）波谱范围的激光辐射，可使皮肤出现炭化，而不出现红斑。极强的激光辐射可以造成皮肤的色素沉着、溃疡、瘢痕，形成皮下组织的烧焦和烧出空洞。短紫外线（100~315 nm）的激光照射，能够加速皮肤老化，还能引起某几种皮肤癌，因此在使用紫外激光加工设备时，应避免人体接触任何剂量的紫外激光照射，以免带来严重后果。

皮肤随加热温度的升高灼伤程度的变化过程为：温热感→红斑→产生水泡和组织凝固坏死→组织烧焦和炭化→组织汽化、飞溅（500℃）。

皮肤防护的主要措施是戴防护手套。普通劳保工作手套可替代使用。在有条件的情况下，可以使用普通玻璃或透明塑料的防护面罩。

（3）加工材料对激光束的反射

在金属、陶瓷、有机物等几大类材料中，金属对激光具有最高的反射率。其激光过程包含了全部光热效应对应的物理现象：表面温度升高、熔化、气化、蒸发、形成小孔以及产生光致等离子体等。在不同的物理阶段，反射状况是不同的。

1）对于激光功率密度较低的加工过程，激光反射的来源机制以初期的固态表面的反射和熔化后的液态反射为主。固体表面的反射，只受加热后温度导致的吸收系数变化影响，但通常变化不大。在熔化后，表面反射率除受温度变化影响外，也可能受表面形状影响。熔融态的液体表面在表面蒸汽压力作用下发生弯曲形变，导致每一点的光入射角变化，使得总的反射激光功率发生变化。

2）对于激光功率密度较高的加工过程，反射形成的机理较为复杂，影响因素也较多。高温液体界面的反射系数、界面的几何形态、高功率密度激光导致的小孔、高功率密度激光导致的等离子体等等，都有可能影响到反射光束。对大多数金属而言，转变到高温液态后，其对激光的吸收系数增加，吸收率有较为明显的增大。高功率激光使具有较好热传导性能的金属在极短时间内迅速加热升温，在辐射作用区周围完全形成液态，并快速蒸发、气化，液态金属在强大的蒸气压和激光反冲压作用下，形成沿材料深度方向包围激光光束的微小孔洞。该小孔通过吸收光束，使光束在小孔壁内多次反射的传导机制，从而改变材料对激光的吸收与反射状况。对某些金属，如铝、钛等，金属蒸气易于在高功率密度激光束的强电磁作用下电离产生光致等离子体。该等离子体云团，不仅可能吸收并阻挡激光，然后以热传导等方式将入射激光能量消散成无用能量，而且当激光功率密度 $I > 10^7$ W/cm^{2}时，光致等离子体将逆着激光束的入射方向传播，出现等离子体对激光的屏蔽现象，甚至对激光束形成强烈的反射，从而造成极大的危害。

（4）电磁辐射与干扰

激光加工系统包括供电、控制、运动执行系统。其中每一个系统都由大量电子元件构成。激光设备本身是一个巨大的电磁波发生源。如不注意对电磁干扰的防护，将对装置的正常运行和人员的身体健康带来巨大的危害。

根据对电磁干扰产生的开放电路的分析，可知电磁场强度与振荡频率的平方、电流的一次方成正比，与到偶极子距离成反比，并与空间某点到偶极子的矢径和偶极子夹角 $\sin\theta$ 成正比。因此短脉冲大电流的放电过程引起的干扰较大。

在高功率激光装置中，削波选脉冲开关、氙灯供电系统、触发引燃管都是短脉冲大电流放电系统，这些器件放电的显著特征是产生短续电弧，而且产生的辐射电磁场具有很宽的频带。

这种放电对人体的影响是人体感应影响。因为人体内有极性分子和非极性分子。非极性分子在电场作用下被极化，极性分子在电场作用下重新排列（取向），并相互碰撞、摩擦而生热。机体内还有电解质溶液，离子在电场作用下移动和振动也能形成电流、产生热量。磁场感生涡流，也可产生热量。

在一定的中短波电磁场照射下，人体所受到的伤害主要是中枢神经系统功能失调以及植物神经功能失调。如头晕、乏力、多汗、食欲不振等。此外，高频场照射主要可能引起脱发。在超短波和微波电磁场的照射下，除神经衰弱症状加重外，植物神经功能严重失调，主要表现为心血管系统症状较明显。

针对电磁辐射可能造成的危害，采取的防护措施如下。

1）在实验室及工业现场设置多个低电阻接地体，在地面下埋设网状接地线，使实验室全体处于充分接地状态。

2）所有高压线，均采用高压屏蔽电缆，其外部处于良好接地状态。高压线间接头接触电阻要小。对低压动力线，为避开高压回路对动力线的感应，其上应接有绝缘变压器，并将动力线放入金属管内埋设。

3）在激光设备连接中，应尽量将高压线接触电阻减小，避免任何由接触不良产生的打火。所有接线应尽量短，尽量降低高压触发信号强度。

4）对电磁辐射源进行屏蔽。电磁屏蔽用金属板或金属网作成屏蔽体进行屏蔽。屏蔽体应有良好的接地。辐射的电磁能量在屏蔽体上引起的电磁感应电流可通过地线流入大地。磁场屏蔽应用导磁率高的金属材料。

（5）高压电击

人体干燥完整皮肤的电阻约为250 kΩ。皮肤穿孔、出汗和潮湿等都能使接触电阻大大下降。人体内电阻约500 Ω。当电流流经心脏、肺或脑等重要器官时，大大增加严重损伤的可能性。同时人体电阻可变性较大，经验数据表明：当电流超过0.5 mA，42.5 V以上的电压，则是危险电压。

大多数激光设备使用高电压（>1 kV），尤其是大部分激光电源。因此激光系统本身具有较大的电击危险。电击死亡事故很可能比激光束照射所造成的死亡事故更多。

脉冲激光设备的电容器储有能量时特别危险。国内、外都曾经发生过高压电容器造成电击危害。当电容器放电通过人体并超过50 J时，就有可能损伤心脏。

（6）加工有害物

由激光切割、激光打孔、激光焊接等加工过程所产生的直接或间接反应物以及加工气化的材料，可能使大气污染，其浓度可能高到危害人员的健康。如果被人体吸入，则将对身体健康造成损害。

常见的有害废物有：

金属靶产生的氧化铁、氧化铜和氧化锌等金属氧化物烟雾；

铅、汞、镍、钽等金属烟雾尘埃；

一般常用的靶后障产生的石棉纤维；

激光器泄漏的激光工作物质如溴气、氯气、氰化氢、碘、硒化合物、一氧化碳和二氧化碳等，闪光灯产生的臭氧。

因此在激光加工的时候，一般应当在加工工位附近配装排气、抽风、过滤装置。排风过滤系统的功率、流量等指标应根据工位大小、单位时间烟尘量等来设计选用。

（7）电离及放电辐射

闪光灯和放电管都可能发出相当有害的紫外辐射，尤其在使用紫外传导管或（如由石英制成的）反射镜时，危害特别严重。由闪光灯、泵源以及靶的再辐射产生的可见光及近红外辐射也是可能产生潜在危害的辐射。当激光设备中所用电子器件阳极工作电压高于15 kV时，可发射X射线，对于



健康十分有害。在超高功率激光作用于材料时，可产生等离子体，伴随产生诱导的 X 射线、紫外线等。

(8) 其他危害

一些容易碰到的其他危害如下。

1）火灾　由于激光加工系统使用高能激光束，照射到易燃、易爆的物体和材料上，很容易直接引起火灾。需加工的纸张、塑料，也是容易被引燃的物质。包括焊接清洗用的酒精、丙酮等。所以，在激光工作台及其附近不允许存放易燃、易爆物品，必须放置的工件或用具也要确定避免起火的可能。激光加工车间必须配备足够的消防灭火器材。对于不同类型的应用，其火灾易燃程度也有不同。

2）噪声　脉冲激光器高电压大能量电容器放电时所产生的噪声有时可达到危害程度，必须采取降噪措施。大功率激光器气体循环风机和加工系统抽、排气机的噪声也应控制在安全水平以内。

3）爆炸　次品光泵、电容器组、低温制冷剂，有爆炸的可能性。

5.2　强制性安全标准

为降低激光带来的损害和安全性问题，国际上制定了相关标准，规定了与辐射危险及被加工物料危险有关的安全要求。我国也相应地制定颁发了必要的标准文件。这些标准是进行激光加工时保证安全性的规范。主要有：

ISO 3864：1984	安全色与安全标志；
ISO 11252：1993	光学与光学仪器 - 激光器和与激光有关的设备 - 文件编制的最低要求；
ISO TR 12100 - 1：1992	机械安全 - 基本概念与设计通则 - 第 1 部分：基本术语、方法学；
ISO TR 12100 - 2：1992	机械安全 - 基本概念与设计通则 - 第 2 部分：技术原则与规范；
IEC 204 - 1：1992	工业机械的电气设备 - 第 1 部分：通用要求；
IEC 825 - 1：1993	激光产品的安全 - 第 1 部分：设备分类，要求与用户指南；
GB 10435 - 1989	作业场所激光辐射卫生标准；
GB 7247 - 1995	激光产品的辐射安全、设备分类、要求和用户指南。

5.3　防护器具

1）防护镜　防护镜类型分为反射型、吸收型、反射 - 吸收型、衍射型、光电型、变色型等。

常用材料有玻璃和塑料两种。玻璃中的无机染料相当稳定，但许多玻璃本身防冲击性能不好，可由放置在玻璃上面的透明塑料片来提供。玻璃上常镀二色性膜用以选择性反射确定波长。塑料片的防冲击性能好，重量轻，容易制造成曲面形状。但用作为吸收体的有机染料更容易受到热和紫外辐射的影响，随时间的推移，材料会发生变化，可见光透过率将减少。

防护镜的主要指标如下。

① 滤除系数

$$E_{OUT} \times CF/(\pi/4 \times D^2 \times MPE_{dik}) \xrightarrow{\text{取对数}} N\ (\text{dB})$$

E_{OUT} 为发射总量（J）；MPE_{dik} 为直接视看时人眼最大允许辐照量（J/cm^2）；D 为加望远镜后的光束口径（cm）；CF 为波长修正系数。

② 衰减系数（光学密度）

$$N = \lg(I_0/I)$$

式中，I_0 为入射光强；I 为透射光强。

所需的光学密度是根据眼睛角膜的最大允许照射量对于将被曝光的防护眼镜所能承受的最大辐照量的比值决定的。

③ 可见光透过率。白光透过率越高，越容易减小眼睛疲劳现象。

④ 防护波长。商品激光防护镜上都应标明有防护波长。而许多激光器发射不止一个波长，因此应当详细说明使用的波长范围。

⑤ 损伤阈值。主要是吸收型滤光片材料在很高辐照度下会发生裂纹、粉碎、熔化或其他损伤。玻璃片一般在 10 ~ 100 J/cm^2，塑料片或介质膜片一般在 1 ~ 100 J/cm^2。

⑥ 曲率。曲面滤光镜一般比平面滤光镜效果理想。可减小对于其他部位的镜反射。

标准使用 6 度屈光度。

防护镜进行工作时，一般有两种工作原理：一是利用彩色玻璃和塑料片的选择吸收；二是在玻璃上镀膜产生选择反射。

一般按以下要求选择防护镜：a）测定激光输出波长；b）测定需要的光学密度；c）选择最佳的防护镜。

2）手套　可用普通劳保手套替代。

3）防护服　在工作人员的皮肤可能受到超过最大允许照射量（MPE）照射的岗位，应提供适宜的防护衣。

4）光闸　在光闸对光路完全闭合时，光泄漏为零，即完全挡光。

5）外罩　激光不论类别，在安装时都要装配防护罩或防护包封，以防人员在激光工作期间接触超过 1 类发射极限的辐射。

防护罩设计的困难方面包括由于防护罩损坏可能发生激光射出或电击损伤。观察窗的损坏能够使得有害激光辐射溢出，激光波长的漂移有时也会产生危害。需要相关的专业技术人员进行设计制作。

6）急停开关等联锁机构　对于连续波激光器，联锁装置应能在紧急情况下切断电源，以后要使激光器再运转，必须由人工再启动方可办到。国家标准要求使用的联锁机构是失效 - 安全的（损坏 - 安全）。为了安全可靠，一般同时使用电气和机械联锁。常常要求进行寿命试验，通常要求动作 10^4 次而不失灵。激光加工系统必须带有遥控联锁连接器。当连接器终端开路时，可达发射极限不会超过 1 类及 2 类可达发射极限。激光加工系统的总控制台上必须有一个用钥匙操作的总控制开关。钥匙可取下，且当钥匙取下时，激光器不能运转。

联锁结构应符合 IEC 204 - 1 的要求：

在危险情况下，应使激光加工设备或设施立即与电源断开，尽可能迅速地使设备停止运转。激光加工系统所有激光设备或设施应装有急停开关。急停开关应位于操作人员能快速接近的位置上。

激光设备的配电箱内应装上灵敏的漏电开关，对激光设备实施漏电、过载保护。

7）信号告警灯　在激光器点燃之前，要预先提醒有关人员：激光即将发射。在激光器工作时，要使用声响、通过激光防护眼镜能够看见的警告灯等报警系统。声响报警系统由一个铃或钟组成。光警报最常见的形式是激光电源上安装红色或黄色告警灯泡。

8）挡板　由耐火砖、石棉、陶瓷材料制成，且挡光面应对光束具有漫反射性质。

9）防护面罩　使用紫外光源时，应佩戴防护面罩。

10）便携式 X 射线安全检查设备技术条件（GB 12664—1990）。

5.4 管理条例与防护操作

激光防护操作涉及控制的对象包括激光设备、环境、现场人员。主要的具体防护要素与操作条例应包括如下的一些方面。

1）基本原则 绝对不直视激光束，尤其是原光束。也不看反射镜反射的激光束。

2）为减少人眼瞳孔充分扩张，应尽可能在白天工作，并保持工作环境光线明亮。

3）在工作期间，尽可能佩戴激光防护镜；尤其是在激光出光工作时刻，确保佩戴防护镜。

4）不要手持金属物品在工作环境内随意晃动。

5）激光源及光束路径尽可能完全封闭。

6）操作现场配置完善的封闭、控制系统：

① 加外罩，并设置开启外罩的联锁机构。

② 控制、操作台与加工位置尽可能用有机玻璃等隔离。

③ 在工作台、砧板上加置抽气、排风管道，以便排除工作产生的污染物。设计局部排气系统要求从污染物发出点到排气管入口方向可提供每分钟 30～50 m 气流速度。

7）可采用电视监视系统或滤光片窗口的遥控装置，观察非常高能量的激光系统。

8）定期检查防护镜的滤光片、镜架和出气孔是否完好。

9）在对纸张、塑料进行加工时，需要精心设计加工方法与参数，并将物料远离易被反射或照射的区域。

10）对在加工过程的任何观察，使用的观察器、观察孔和显示屏都必须有充分衰减和严格的光量控制。

11）使用激光设备前，必须仔细阅读并掌握制造厂商提供的产品说明书中的安全事项及相关操作事项，且严格执行。

12）在严格的安全管理前提下，方可大幅度提高操作速度。否则，在对设备情况不十分熟悉的情况下，宁可牺牲加工速度，也应首先保障安全的原则。

13）激光光束的隔离应该是通过截断激光光束和/或使激光光束偏离来实现，以防止激光光束进入光束传输系统。

14）采用“风险评价”的办法对激光加工机进行管理。

① 风险评价应在激光加工机使用寿命期中各阶段进行。

② 或在负责改进的人员与组织对加工机进行每一次改进之后。

③ 风险评价内容至少应包括：各种危害；危害区，特别是与激光系统、激光光束路径/光束传输系统及加工区有关的危险区；各种环境干扰。

④ 风险评价的结果应及时地用文件表示出来。

15）应急措施 在万一受到激光辐射的情况下，采取一些应急措施是必要的。

① 若眼睛受到损伤，应迅速离开激光工作区，并关闭设备。使眼部处于自然、松弛状态。尽可能避免眨眼、按揉等负荷运动。并立即前往医院就诊。

② 若皮肤受到损伤，迅速离开激光工作区，关闭设备。用医用酒精、蒸馏水、吹风等方法迅速使灼伤区降温。若有流血，应采用止血措施。并立即前往医院处置。

③ 若遇火灾，紧急切断所有电源与供电系统，并采取消防措施。

为便于直接了解各类激光的防护器具及人员的要求，给出表 12.4-15 以便查阅。

表 12.4-15 激光防护要求一览表

类别	1类	2类	3A类	3B类	4类
遥控联锁连接	无要求			与门或窗相连	
开关控制	无要求		不用时拔出钥匙		
光束终止器或衰减器	无要求		使用过程中防止意外照射		
发射指示器	无要求		指示激光器处于激励状态		
警告牌	无要求		在警告牌上提出警告		
光路	无要求		在有用光路的末端终结光束		
镜反射	无要求		防止无意反射		
眼防护	无要求	若工程设计及管理措施不现实且超过 MPE			
防护衣	无要求		有时要求		特别要求
训练	无要求		对所有操作人员及检修人员要求		

编写：肖荣诗（北京工业大学）
李　强（北京工业大学）
王智勇（北京工业大学）
陈继民（北京工业大学）
钱　鸣（北京工业大学）
陈　涛（北京工业大学）
审核：左铁钏（北京工业大学）



参考文献

1 Burakowski T. et al. Surface Engineering of Metals. Principles, Equipment, Technologies. Bora Raton, Florida: CRC Press LLC, 1999

2 Hutchings R, etal. Plasma immersion ion implantation at elevated temperatures. In: Surface Engineering Processes and Applications. Techhomic Publishing Co, inc. Lancaster, Basel 1995, pp. 187 ~ 200

3 王家金. 激光加工技术. 北京: 中国计量出版社, 1992

4 李力均. 现代激光加工及其装备. 北京: 北京理工大学出版社, 1993

5 刘江龙等. 高能束热处理. 北京: 机械工业出版社, 1997

6 汤宝寅等. 9Cr18 轴承钢的金属离子加 N^+ 复合注入处理新工艺. 中国表面工程, 2000, 13 (4): 24 ~ 28

7 徐滨士等. 表面工程新技术. 北京: 国防工业出版社, 2002

8 师昌绪, 徐滨士等 .21 世纪表面工程的发展趋势 . 中国表面工程, 2001, Vol.14 (1): 3

9 钱苗根等 . 现代表面技术 . 北京: 机械工业出版社, 2002

10 曾晓雁等 . 表面工程学 . 北京: 机械工业出版社, 2001

11 Barwicz W. The electron beam in industry. WNT, Warsaw 1990

12 Lunarski J. et al. Modification of the condition of technological superficial layer and its properties by the electron beam. Progress in Machine and Equipment Technology Vol. 2, 1991 pp. 3 ~ 14

13 Sipko A A. et al. Strengthening of steels and alloys by the application of electron beam heating. Publ. Nauka I Technika, Minsk: 1995

14 Burakowski T. The electron beam and possibilities of its utilization to enhance properties of surfaces. Mechanicien, No. 8 ~ 9, 1992, pp. 281 ~ 284

15 Burakowski T. et al. Metal surface engineering. Warsaw University of technology Publications, Warsaw: 1992.

16 Szym anski H. et al. Electron beam equipment. WNT. Warsaw 1990

17 Zielecki W. Modification of technological and service properties of steel by the laser and electron beams. Ph. D. Thesis. Rzeszow Technical University 1993

18 Spies H J. et al. Electron beam treatment of surface layer. Journal of Advanced Science, 1993, Vol. 5, No.2, pp. 50 ~ 60

19 Zenker R. Electron beam surface modification-results and perspectives. Proc.: 7th International congress on Heat Treatment of Materials. Moscow, 11-14 Dec. 1990, pp. 281 ~ 289.

20 李金桂主编 . 现代表面工程设计手册 . 北京: 国防工业出版社, 2000

21 Pobol I L. Worldwide tendencies in applications of high energy electron beams to metal treatment. Electronics. 1993, Vol. 34, No. 8 ~ 9, pp. 41 ~ 47

22 Zenker R. Gefuge-und eigenschaftsgradienten beim Elektronenstrahlharten. Harterei-Technische Mitteilungen, No. 5, 1990, pp. 307 ~ 319

23 Bielawski M. Modification of surface of metals by the electron beam. Electronics, 1993, vol. 34, No, 8 ~ 9, pp. 48 ~ 50

24 Lawrynowicz Z. Mechanism and technology of plasma implantation. Metallurgy, Heat Treatment, Surface Engineering, No. 115 ~ 117, 1992, pp. 50 ~ 58

25 Tyrkiel E. et al. A guide to surface engineering terminology. The Institute of Materials-IFHF, London 1995

26 Hutchings R. et al. Plasma immersion ion implantation at elevated temperatures. In: Surface Engineering Processes and Applications. Technomic Publishing Co., Inc, Lancaster, Basel 1995, pp. 187 ~ 200

27 Gawlik G et al. Modification of the superficial layer of metals and alloys by ion implantation. Transactions of the Institute of Aeronautics. Vol. 2 ~ 3, No. 121 ~ 122, 1990, pp. 74 ~ 91

28 陈宝清 . 离子束表面改性原理及工艺 . 北京: 国防工业出版社, 1995

29 Drwiega M et al. IFJ Ion implanter and its utilization ion engineering. Report No. 1656/AP of the Institute of Nuclear Physics, Cracow, Sept. 1993

30 Maczka D et al. Ion implantation at the department of Nuclear Physics at the Marie Curie University. Transactions of the Institute of Aeronautics, No. 121 ~ 122, Vol, 2 ~ 3, 1990, pp. 51 ~ 73

31 Piekoszewski J. et al. High intensity pulsed ion beams in material processing: equipment and applications. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. B53, 1991, pp. 148 ~ 160

32 Piekoszewski J. et al. Alloying of austenitic stainless steel with nitrogen using high intensity pulsed beams of nitrogen plasma. Nuclear Instruments and Methods in physics Research. B114, 1996, pp. 263 ~ 268

33 Burakowski T. Implantation of ions into metals (in Polish). Prace Instytutu Lotnictwa (transactions of the Institute of Aeronautics), No. 121 ~ 122, Vol. 2 ~ 3, 1990, pp 5 ~ 50.

34 T S Sudarshan. 表面改性技术工程师指南 . 范玉殿等译 . 北京: 清华大学出版社, 1992

35 左铁钏等著 . 高强铝合金的激光加工 . 北京: 国防工业出版社, 2002

36 Dausinger F. Strahlwerkzeug Laser: Energieeinkopplung und Prozesseffektivitaet. Stuttgart: Teubner, 1995

37 Prokhorov A M, Konov V, et al, Laser heating of metals, IOP Publishing Ltd 1990

38 Stern G. Absorptivity of CW CO_2, CO and YAG-laser beams by different metallic alloys. ECLAT' 90. 25 ~ 35

39 徐荣甫等. 激光器件与技术. 北京: 北京理工大学出版社, 1992

40 Koechner W, Solid-state laser engineering (M), New York, Heidelberg: Springer-Verlag. 1995

41 兰信钜等 . 激光技术 . 北京: 高等教育出版社, 1998

42 苑伟政, 马柄和等. 微机械与微细加工技术. 西北工业大学出版社, 2000

43 T. Zuo, Z. Wang, K. Chen, H. Lei, J. Jin. Problems

that flying optics face and solutions. 1998, SPIE, V3268, P. 39 ~ 46

44 Z. Y. Wang, T. Chen, P. He, T. C. Zuo. Calculation of mode contents of high-power CO2 laser beam according to the changes of transverse intensity distribution. Optics Communications, 175 (2000) 215 ~ 220

45 王智勇，陈虹，左铁钏．光束反量对激光加工中光束行为的影响．北京工业大学学报，2000，26 (3)：89 ~ 93

46 王智勇，陈鎧，左铁钏．光束横截面能量分布的变化对激光焊接的影响．焊接学报，2000，21 (3)：17 ~ 19

47 Rolf Gase. The Multimode Laser Radiation as a Gaussian Schell Model Beam, Journal of Modern Optics. 1991, 38 (6): 1107 ~ 1115

48 J. Pu. A simple procedure for tracing Gaussian Schnell-model beams through optical system. Optik. 1995, 99 (3): 120 ~ 122

49 丘军林．高功率激光器的光束质量及其对激光加工的影响．激光技术 .1994，18 (2)：86 ~ 91

50 肖荣诗，梅汉华，左铁钏．激光器的光束特性在材料加工中的作用．北京工业大学学报 .1996，22 (3)：43 ~ 50

51 Z. Y. Wang, K. Chen, T. Chen, H. Lei, T. C. Zuo. Atmospheric Thermal Lens Induced by High-Power CO2 Laser Beams in Laser Materials Processing. IEEE J. Quantum Electronics. 2001, V37 (2): 218 ~ 223

52 王智勇，陈凯，陈涛，雷訇，左铁钏．飞行光学导光系统中的空气热透镜效应．光学学报，1999，19 (5)：665 ~ 671

53 周炳琨，高以智，陈家骅，陈倜嵘．激光原理．北京：国防工业出版社，1995

54 王智勇，陈虹，左铁钏．一种大功率激光加工用带式积分镜的设计．北京工业大学学报，2002，28 (3)，pp: 334 ~ 336

55 J. P. Alfillé, F. Castilan, D, de Runel é. Shaping of Laser Beams by Adoptive Optical Devices; Examples of applications for Surface Heat Treatment, ICALEO' 93 Laser Materials Processing, Paul Denney, Isamu Miyamoto, B. L. Mordit-ce, Chairs/Editors, SPIE Vol. 2306, 296 ~ 304 (1993)

56 W. Bloehs, B. Gruenenwald, F. Dausinger and H. Huegel. Recent progress in laser surface treatment: Ⅱ. Adopted Processing for High Efficiency and Quality. Journal of Laser Applications (1996) 8, 65 ~ 77

57 Holland J. H.. Genetic algorithm. Scientific American, 4, 1992: 44 ~ 50

58 唐宏等．设计激光波面整形器的一种改进算法．光电工程，24 (5)，1997：5 ~ 10

59 杨国桢，顾本源．衍射光学元件的设计方法．物理，23 (4)，1994：200 ~ 205

60 高峰．衍射光学波面整形元件级衍射型轴锥镜设计研究．四川大学硕士学位论文，2002

61 周崇喜，周宇，税必继，杜惊雷，郭永康．激光淬火中二元光学光束整形器的设计．应用激光，17 (4)，1997：164 ~ 166

62 邓锡铭，郭宏，曹清．傍轴黎曼几何光学Ⅲ：光束传输的统计行为．中国激光，1996，23 (4)：321 ~ 327

63 Siegman A E. New developments in laser resonators. SPIE. 1990: 2 ~ 14

64 Boyd V. Hunter, Keng H. Leong, Carl B Miller, James F. Golden. Understanding high-power fiber-optic laser beam delivery. Journal of Laser Applications, 1996, 8: 307 ~ 316.

65 杨齐民，王崇真，钟丽云，张文碧，冯薇．激光束与光纤耦合的研究．云南工业大学学报，1995，11 (1)：1 ~ 5.

66 Gerd Keiser．光纤通信．李玉权，崔敏，蒲涛译．北京：电子工业出版社，2002：178 ~ 182

67 Daoning Su, Alvaro A. P. Boechat, Julian D. C. Jones. Beam delivery by large-core fibers: effect of launching condition on near field output profile. Applied Optics, 1992, 31 (27): 5816 ~ 5821

68 Alvaro A. P. Boechat, Daoning Su, Julian D. C. Jones. Dependence of output near-field beam profile on launching condition in grader-index fiber used indelivery system for Nd: YAG lasers. Applied Optics, 1993, 32 (3): 291 ~ 297

69 王华明．金属材料激光表面改性与高性能金属零件激光快速成形技术研究进展．航空报．Vol.23，No.5，2002，p473 ~ 478

70 邓琦林等．激光近形制造技术．电加工 .1999 (6) .p 37 ~ 40

71 高淑英，杨铣陈．用于激光熔覆的同轴送粉喷嘴的设计．天津工业大学学报，Vol. 22，No. 5，2003. p42 ~ 45

72 崔海涛，李强，王旭葆，左铁钏．激光快速制造送粉器及其特性．北京工业大学学报，28 (3)，341 ~ 344 (2002)

73 崔海涛．激光三维快速微成型纳米相粉送粉器的研究．北京工业大学硕士论文．(2001)

74 S. Kocanda and D. Natkaniec, Fatigue crack initiation and propagation in laser haerdened, medium carbon steel, Fatigue, Fract. Engineering Materials Structures, 1992, 15 (12): 1237 ~ 1249

75 邹至荣，周家瑾，苏宝嫆．金属表面的激光硬化．见：激光加工技术．王家金主编．北京：中国计量出版社，1992，186

76 H. Zhiping, Research on compound layer heat treatment for steel 45 by ion nitriding and laser hardening, Jinshu Rechuli (Heat Treatment of Metals), 5, 1992, 12 ~ 16

77 关振中主编．激光加工工艺手册．北京：中国计量出版社，1998

78 Liu, J., The solidification characteristic and the nucleation mechanism of the laser dynamoic solidificaitons structure, Jinshu Rechuli Xuebao (Transactions of Metal Heat Treatment), No. 3, 1990, 13 ~ 23

79 Lian S., Chenglao L., Xiuling, W., Lihua M., Daozhen Z. and Jiajin Z.. The microstructure and wear resistance laser surface processesd gray cast iron, Jinshu Rechuli Suebao (Transactions of Metal Heat Treatment) No. 1, 1990, 20 ~ 31

80 谭鸿鑫．铝合金表面激光冶金强化的研究（博士论文）．清华大学，1993

81 Zhang, J. G., Zhang, X. M., Lin, Y. T. and Jun, K., Laser glazing of an Fe-C-Sn alloy, Journal of Materials Science, Vol. 23, 1998, 4357 ~ 4362

82 A. N. Grechin, I. P. Shlapina, I. A. Grechina, N. A. Yegorov, Enhancement of wear resistance of silumins by laser treatment (in Russian). Metallovedenye i Termicheskaya Obrabotka Materialov, No. 3, 1991, 12 ~ 15

83 A. N. Bekernev and E. A. Morozova. Modification of structure and properties of superficiall titanium layers, by laser applying (in Russian). Fizika i Khimia Obrabotki Materialov, No. 6, 1991, 117 ~ 122



84 V. S. Tomsinski, V. S. Postnikov and L. V. Peleneva. Laser treatment of titanium and aluminium alloys, Proc. VII International Congress on Heat Treatment of Materials. Moscow, 11 ~ 14 Dec. 1990, 24 ~ 30

85 J. H. Abboud and D. R. F. West, Laser surface alloying of titanium with silicon, Surface Engineering, Vol. 7, No.2, 1991, 159 ~ 163

86 J. H. Abboud and D. R. F. West, Processing aspects of laser surface alloying of titanium with aluminium, Materials Science and Technology, Vol. 7, No. 4, 1991, 353 ~ 356

87 W. J. Tomlinson, J. R. McArs, A. S. Bransden, Surf. Eng. 6, 1990, 213

88 S. Tomida, K. Nakata and M. Ushio, Trands in Welding Research, Proceedings of 5th International Conference, Georgia, USA, 1998, p. 478

89 T. Litechti, E. Blank, Surf. Mod. Technol. III, 1995, 420

90 S. Tomida, K. Nakata, S. Saji, T. Kubo, Surf. Coat. Tech. 142 ~ 144, 2001, 585

91 I. Garcia and J. J. De. Damborenea, *Corrosion Science*, Vol.40, n. 8, 1998, 1411

92 Y. Fu and A. W. Batchelor, Wear, 214, 1998, 83.

93 M. Qian, L. C. Lim, Z. D. Chen, Surf. Coat. Tech., 106, 1998, 174 ~ 182

94 Yue, T. M.; Mei, Z.; Man, H. C., Improvement of the corrosion resistance of magnesium ZM51/SiC composite by laser cladding,, 2001, 20 (16): 1479 ~ 1482

95 Mandagie, M.; Brandt, M.; Durandet, Y.; Jahedi, M.; Parametric study of laser cladding of AS21 magnesium alloy with aluminium silicon/tungsten carbide powder, TMS Annual Meeting, 2003 Magnesium Technology, Mar 2 ~ 6 2003, San Diego, CA, United States, 81 ~ 87

96 Yue T. M., Hu Q. W., Mei Z., Man H. C.. Laser cladding of stainless steel on magnesium ZK60rSiC composite, Materials Letters, 47, 2001, 165 ~ 170

97 J. M. Lackner (a), W. Waldhauser, R. Ebner, W. Lenz, C. Suess, G. Jakopic, G. Leising, H. Hutter, Surf. Coat. Tech. 163 ~ 164, 2003, 300

98 M. Hanabusa, Z. Liu, N. Nakamura, H. Hasegawa, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B121, 1997, 367

99 E. Fogarassy, A. Slaoui, C. Fuchs, J. P. Stoquert, Appl. Surf. Sci. 54, 1992, 180

100 B. D. Jackson, P. R. Herman, Appl. Surf. Sci. 127 ~ 129, 1998, 595

101 I. Weaver, C. L. S. Lewis, A. G. MacPhee, Appl. Surf. Sci. 127 ~ 129, 1998, 915

102 D. B. Chrisey, G. K. Hubler (Eds.), Pulsed Laser Deposition of Thin Films. Wiley, New York, 1994

103 J. M. Lackner (b), C. Stotter, W. Waldhauser, R. Ebner, W. Lenz, M. Beutl, Surf. Coat. Tech. 174 ~ 175, 2003, 402

104 J. Robertson, Mater. Sci. Eng. R37, 2002, 129

105 K. Holmberg, A. Matthews, Coatings Tribology, Elsevier, Amsterdam, 1994

106 J. Bulir, M. Jelinek, V. Vorlicek, D. Chvostova, L. Soukup, J. Non-Cryst. Sol., 188, 1998, 118

107 T. Yano, T. Ooie, M. Yoneda, M. Katsumura, J. Mat. Sci. Lett. 15 (22) (1996), 1994

108 I. N. Mihailescu, A. Lita, V. S Teodorescu, A. Luches, M. Martino, A. Perrone, M. Gartner, J. Mat.Sci., 31 (11) 1996, 2839

109 Y. Nishimura, U. Kiroki, T. Ochiai, M. Tsuji, Appl. Surf. Sci. 79 ~ 80, (1 ~ 4), 1994, 165

110 G. B. Blanchet, Appl. Phys. Lett. 62 (5) 1993, 479

111 A. Luches, A. P. Caricato, G. Leggieri, M. Matino, A. Perrone, G. Barucca, P. Mengucci, J. Zemek, Proc. SPIE, 2789, 1996, 293

112 A. V. Rode, B. Luther-Davies, E. G. Gamaly, J. Appl. Phys., 85 (81) 1999, 4222

113 S. Chiussi, P. Gonzalez, J. Serra, B. Leon, M. Perez-Amor, Appl. Surf. Sci., 106, 1996, 75

114 E. Lopez, S. Chiussi. C. Serra, J. Serra, P. Gonzalez, B. Leon, M. Perez-Amor, Appl. Surf. Sci., 208 ~ 209, 2003, 682

115 J. Pou (a), P. Gonzalez, D. Fernandez, E. Garcia, B. Leon, M. Perez-Amor, S. J. Spencer, R. J. Saunders, J. Mat Sci Lett., 13 (8), 1994, 551

116 K. Mutoh, Y. Yamada, S. Takeyama, T. Miyata, Proc. SPIE, 2403, 1995, 270

117 J. Pou (b), P. Gonzalez, E. Garcia, D. Fernandez, J. Serra, B. Leon, R. J. Saunders, M. Perez-Amor, Vaccum, 45 (10 ~ 11) 1994, 1035

118 Y. Yang, Y. Song, W. Wu, M. Wang, Thin Solid Films, 323, 1998, 199

119 A. Inoue. Bulk amorphous alloys: preparation and fundamental characteristics. In: Series of materials science foundations, Vol. 4, Switzerland: Trans. Tech Pub. Ltd, 1998

120 D. Carvalho, S. Cardoso, R. Vilar, Scripta Mater. 37 (4), 1997, 523

121 A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto, J. Non-Cryst. Solids, 473, 1993, 769

122 F. Audebert, R. Colaco, R. Vilar, H. Sirkin, Scripta Mater. 48, 2003, 281

123 陈兰英，苏宝蓉等. 碳－氮共渗层激光非晶态的研究. 中国激光，4，1992，316

124 C. S. Montross, T. Wei, L. Ye, G. Clark, Y. W. Mai, Inter. J. Fatig. 24, 2002, 1021

125 A. Dubik, Laser application (in Polish). WNT, Warsaw, 1991

126 J. A. Vaccari, American Machinist, 7, 1992, 62

127 B. S. Yilbas, S. Z. Shuja, A. Arif, M. A. Gondal, J. Mat. Proc. Tech. 135, 2003, 6

128 P. Peyer, R. Fabbro, P. Merrien, H. P. Lieurade, Mat. Sci. Eng. A210, 1996, 102

129 Y. K. Zhang, S. Y. Zhang, X. R. Zhang, L. Cai, J. C. Yang, N. F. Ren, Surf. Coat. Tech. 92, 1997, 104

130 P. Forger, J. L. Strude, M. Jeandin, J. Lu, L. Castex, Mat. Manu. Proc. 5 (4) 1990, 501

131 G. Banas, H. E. Elsayed-Ali, F. V. Lawrence, J. M. Rigsbee, J. Appl. Phys. 67, 1990, 2380

132 P. Peyre, C. Carboni, A. Sollier, L. Berthe, C. Richard R. Fabbro, E. De Los Rios, Proc. SPIE, 4760 (Ⅱ), 2002, 654

133 S. Kim, C. J. Lawrence, Chem. Eng. Sci. 43 (1998) 991

134 A. C. Tam, H. K. Park, C. P. Grigoropoulos, Appl.

Surf. Sci, 127~129 (1998) 721

135 A. C. Tam, W. P. Leung, W. Zapka, W. Ziemlich, J. Appl. Physi. 71 (7) (1992) 3515

136 D. Bauerle, R. Denk, J. D. Pedarnig, K. Piglamayer, J. Heitz, G. Schrems, Appl. Phys. A77 (2003), 203

137 W. Zapka, W. Ziemlich, A. C. Tam, Appl. Phys. Lett. 58 (20) (1991) 2217

138 K. Imen, S. J. Lee, S. D. Allen, Appl. Phys. Lett. 58 (2) (1991) 203

139 N. Do, L. Klees, A. C. Tam, P. T. Leung, W. P. Leung, J. Appl. Phys. 74 (3) (1993) 1534.

140 V. P. Veiko, E. A. Shakhno, S. V. Nilolaev, Proc. SPIE, v4088 (2000), 179

141 N. Arnold, Appl. Surf. Sci. 208~209, 2003, 15

142 V. Dobler, R. Oltra, J. P. Boquillon, M. Mosbacher, J. Bneberg, P. Leiderer, Appl. Phys. A 69, 1999, 335

143 Y. F. Lu, W. D. Song, B. W. Ang, M. H. Hong, D. S. H Chan, T. S Low, Appl. Phys. A 65, 1997, 9

144 D. Bauerle, Laser Processing and Chemistry, 3rd edn. Springer, Berlin, Heidelberg, 2000

145 B. L. Yanchuk, Laser Cleaning: Optical Physics, Applied Physics and Materials Science, World Scientific, New Jersey, 2002, 480

146 E. Hontzopoulos, C. Fotakis, M. Doulgeridis, SPIE 1810 (1992) 784

147 J. D. Kelley, in: Laser Induced Damage in Optical Materials, 1991, SPIE 1624 (1991) 153

148 J. Magyar, C. Aita, M. Gajdardziska-Josifovska, A. Sylyarov, V. V. Yakovlev, Appl. Phys. A 77, 2003, 285

149 L. Ponce, T. Flores, R. Varela, D. Morijon, Proc. SPIE. v4419 (2001) 46

150 H. K. Park, C. P. Grigoropoulos, W. P. Leung, A. C. Tam, IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology Part A, V 17, No 4, Dec, 1994, p 631~643

151 K. Mann, B. Wolff-Rottke, F. Muller, Appl. Surf. Sci., 96~98, 1996, 463

152 J. Mazumder and A. Kar, Theory and Application of Laser Chemical Vapor Deposition, Plenum Press: New York, 1995

153 J. G. Eden, Photochemical Vapor Deposition, Wiley, New York, 1992

154 J. C. Miller, ed. Laser Ablation, Springer-Verlag, New York, 1994, 187

155 S. Yilmaz, T. Venkatesan, R. Gerhard-Mutthaupt, Appl. Phys. Lett. 58, 1991, 2479

156 R. Ramesh, K. Luther, B. Wilkens, D. L. Hart, E. Wang, J. M. Tarascon, A. Ianm, X. D. Wu, T. Venkatesan, Appl. Phys. Lett. 57, 1990, 1505

157 R. Ramesh, A. Inam, B. Wilkens, W. K. Chan, D. L. Hart, K. Luther, J. M. Tarascon, Science 252, 1991, 944

158 H. L. Kao, J. Kwo, R. M. Fleming, M. Hong, J. P. Mannaerts, Appl. Phys. Lett. 59. 1991, 2748

159 A. Kumar, L. Ganapathi, J. Narayan, Appl. Phys. Lett. 56, 1990, 2034

160 R. A. Schweinfurth, C. E. Platt, M. R. Teepe, D. J. VanHalingen, Appl. Phys. Lett. 61, 1992, 61

161 J. S. Horwitz, D. B. Chrisey, K. S. Grabowski, R. E. Leuchtner, Surf. Coating Tech., v 51, n 1~3, Apr 15, 1992, p 290~298

162 A. T. Findikoglu, S. Bhattacharya, C. Doughty, M. S. Pambianchi, Q. Li, X. X. Xi, S. M. Anlage, R. E. Fahey, A. J. Strauss, J. M. Phillips and T. Venkatesan, Appl. Phys. Lett, 61, 1992, 1718~1721

163 X. D. Wu, R. E. Muenchausen, N. S. Nogar, A. Pique, R. Edwards, B. Wilkens, T. S. Ravi, D. M. Hwang, C. Y. Chen, Appl. Phys. Lett. 58, 1991, 304

164 S. M. Garrison, N. Newman, B. F > Cole, K. Char. R. W. Barton, Appl. Phys. Lett. 58, 1991, 2168

165 M. Kanai, T. Kawai, S. Kawai, Appl. Phys. Lett. 58, 1991, 771

166 N. Sughi, K. Kubo, M. Ichikawa, K. Yamamoto, H. Yamaguchi, S. Tanaka, Jph. J. Appl. Phys. 31, 1992, L1024

167 A. Gupta, B. W. Hussey, Appl. Phys. Lett. 58, 1992, 1211

168 R. Teghil, L. D' Alessio, G. De Maria, D. Ferro, Appl. Surf. Sci. 86, 1995, 190

169 L. D' Alessio, A. M. Salvi, R. Teghil, V. Marotta, A. Santagata, B. Brunetti, D. Ferro, G. De Maria, Appl. Surf. Sci. 134, 1998, 53

170 R. Teghil, L. D' Alessio, M. Zaccagnino, D. Ferro, V. Marotta, G. De Maria, Appl. Surf. Sci. 173, 2001, 233

171 R. Teghil, A. Santagata, M. Zaccagnino, V. Marotta, S. M. Barinov, G. De Maria, Surf, Coat. Tech. 151~152, 2002, 531

172 A. Giardini Guidoni, A. Mele, T. M. Di Palma, C. Flamini, S. Orlando, R. Teghil., Thin Solid Films, 295, 1997, 77

173 R. Teghil, V. Marotta, T. M. Di Palma, Surf. Coat. Tech. 100/101, 1998, 433

174 C. N. Afonso, J. Gonzales, Nucl. Instr. Meth. B 116, 1996, 404

175 L. D' Alessio, A. Santagata, R. Teghil, et al., Appl. Surf. Sci. 168, 2000, 284

176 R. Teghil, L. D' Alessio, A. Santagata, D. Ferro, G. De Maria, Appl. Surf. Sci. 208~209, 2003, 119.

177 S. Acquaviva, G. Leggieri, A. Luches, A. Perrone, A. Zocco, N. Laidani, G. Speranza, M. Anderle, Appl. Phys. A 70, 2000, 197

178 G. L. Doll, J. A. Sell, C. A. Taylor Ⅱ, R. Clarke, Phs. Rev. B 43, 1991, 6816

179 D. L. Medlin, T. A. Friedmann, P. B. Mirkaeimi, P. Rez, M. J. Mills, K. F. McCarty, J. Appl. Phys. 76, 1994, 295

180 T. Klotzbucher, W. Pfleging, M. Martin, D. A. Wesner, E. W. Kreutz, Appl. Surf. Sci. 86, 1995, 165

181 G. Reisse, S. Weissmantel, B. Keiper, A. Weber, Appl. Surf. Sci. 108, 1997, 9

182 B. Angleraud, M. Cahoreau, I. Jauberteau, J. Aubreton, A. Catherinot, J. appl. Phys. 83, 1998, 3418

183 M. B. Guseva, V. G. Babaev, V. S. Guden, V. V. Khvostov, A. U. Bregadze, I. Konyashin, Diamond Re-



lated Mat. 10, 2001, 1385

184 D. Orgassa, H. Fujiwara, T. C. Schulthess, W. H. Butler, J. Appl. Phys. 87 (2000) 5870

185 D. Ristoiu, J. P, Nozieres, L. Ranno, J. Magn. Magn. Mater. 219 (2000) 97

186 J. A. Cabbalero, Y. D. Park, A. Cabbibo, J. R. Childress, F. Petroff, R. Morel, J. Appl. Phys. 81 (1997) 2740

187 W. Van Roy, J. De Boeck, B. Brijs, G. Borghs, Appl. Phys. Lett. 77 (2000) 4190

188 J. C. S. Kools, Pulsed Laser Deposition of Metals, Pulsed Laser Deposition of Thin Films, in: D. B. Chrisey, G. K. Hubber (Eds.), Wiley, NY, 1994, p. 455

189 C. E. A. Grigorescu, S. A. Manea, M. Mitrea, et al, Appl. Surf Sci., 212~213, 2003, 78

190 F. Garrelie, C. Jonin, E. Baubeau, et al, CLEO-Technical Digest, 2000, 615

191 E. Ina, N. Matsumoto, E Shikada, F. kannari, Appl. Surf. Sci. 127~129, 1998, 574

192 D. J. Lichtenwalner, O. Auciello, R. Dat, A. J. Kingon, J. Appl. Phys. 74, n12, 1993, 7497

193 X. Zeng, N, Koshizaki, T. Sasaki, et al, Appl. Surf. Sci. 140n1~2, 1999, 90

194 R. P. Campion, D. R. Dye, P. J. King, R. G. Ormson, Vacuum, 47n1 1996, 1

195 T. Dostalova, M. Jelinek, L. Himmlova, C. Grivas, Proc SPIE Int Soc Opt Eng, 2922 1996, 151

196 G. Reisse, S. Weissmantel, B. Keiper, B. Steiger, Proc SPIE Int Soc Opt Eng, 2403, 1995, 212

197 F. Kokai, K. Yamamoto, Y. Koga, Proc SPIE Int Soc Opt Eng, 3885, 2000, 193

198 F. AUbriet, N. Chaoui, R. Chety, B. Maunit, E. Millon, J. Muller, Appl SurfSci. 186, 1~4, 2002, 282

199 L. Escolar-Alarcon, E. Camps, E. Haro-Poniatowski, M. Villagran, C. Sanchez, Appl. Surf. Sci. 197 ~ 198. 2002, 192


蓝天CAD论坛
CNCAD.NET



第 13 篇

纳 米 表 面 工 程

主 编 徐滨士

编 写 徐滨士 刘世参 董世运
吴 行 许 一 欧忠文
乔玉林 张 平 刘 刚
吕 坚 卢 柯 梁秀兵

审 稿 中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会


蓝天CAD论坛
CNCAD.NET



第1章　概　　述

1　纳米材料的特性

超微细固体材料包括：具有原子簇和原子束结构的零维纳米材料；具有纤维结构的一维纳米材料；具有层状结构的二维纳米材料；粒度尺寸至少一个方向上在100 nm范围内的为三维纳米材料。纳米材料的孕育来源于德国萨尔兰大学的物理学家Gleiter教授的沙漠奇想，经过他本人4年的努力，终于在1984年将奇想变为现实，成功地利用惰性气体蒸发原位加压法制备了具有清洁界面的纳米晶体Pd、Cu、Fe。到现在为止，已能制备出包括金属、非金属、有机、无机和生物等材料在内的各种纳米材料、纳米复合材料。

纳米材料具有很多异乎寻常的特性，有着极为广泛的应用前景，是当前材料科学的前沿，是一个开拓性的新领域。以原子或分子为起点，在材料表面设计构筑更强、更轻、更薄、可以自修复的纳米结构材料、纳米结构涂层等，或在材料表面制造出更微小、更精巧的纳米图形、纳米器件、纳米机器、纳米计算机等，可大大提高材料表面性能，增加表面的功能，拓宽材料的应用领域。

纳米微粒之所以表现出不同于粗晶材料的许多特性，主要是由以下几方面决定的。

1.1　小尺寸效应

当纳米微粒尺寸与光波、传导电子德布罗意波波长以及超导态的相干长度或透射深度尺寸相当或更小时，周期性的边界条件被破坏，光、电、磁、声、热及力学等特性都呈现出新的小尺寸效应。即是说纳米微粒的小尺寸效应决定了纳米材料在光学、热学、磁学、声学、力学等方面的特殊性质，而量子尺寸效应实际上是小尺寸效应的一种极端情况。

对小尺寸效应的理论研究，近年来Brus L. E.的研究具有代表性，它通过解薛定谔方程建立了最低激发电子态与尺寸之间、过剩电子还原势能与晶体尺寸之间的依赖关系。但有关粒度对纳米物质的性质影响研究只是初步的，目前，具有规律性的结论尚有限，且看法也不一致。

1.2　量子尺寸效应

Kobu R.在20世纪60年代提出了重要公式 $\delta=4E_f/3N$（δ为能级间距，E_f为费米能级，N为总电子数），对宏观的大块金属而言，由于N巨大，所以δ非常小，E_f附近的电子能级表现为准连续的能带。对纳米微粒而言，当粒子尺寸下降到最低尺寸时，N较少，δ变大，E_f附近的准连续能带变为离散的分立能级，从而产生量子尺寸效应。当分立能级能量间距大于热能、磁能、静电能及电子能量时，将发生磁、光、声、热、电的宏观特性的显著变化，如从导体变为绝缘体、吸收光谱的边界蓝移、相变温度下降、德拜温度降低、比热容变大、电子平均自由程改变、超导温度上升等。

微观粒子具有贯穿势垒的能力——隧道效应。近年来人们发现一些宏观量，如微颗粒的磁化强度、量子相干器件中的磁通量亦具有隧道效应，人们称之为宏观量子隧道效应。量子尺寸效应和宏观隧道效应是未来微电子、光电子器件、量子功能器件的基础，同时也确定了微电子器件的细微化极限，如半导体集成电路的尺寸接近波长时，电子就会因隧道效应而溢出，使器件无法正常工作。当然我们也可反过来有效地利用隧道效应，例如往某一量子点注入电子，由于隧道效应的存在，电子可以在各量子之间穿越，形成逻辑电路，预计可以制成10 G量级的存贮器。

1.3　界面与表面效应

随着粒子尺寸的减小，界面原子数增多，因而无序度增加，同时晶体的对称性变差，其部分能带被破坏，因而出现了界面效应。

纳米微粒由于尺寸小，比表面积大（当平均粒径小于6 nm时，比表面积达500 m^2/cm^3），导致位于表面的原子占有相当大的比例（当颗粒粒径小于10 nm时，表面原子占据20%；4 nm时，占40%；2 nm时，占80%；1 nm时，占有100%），由于表面原子的化学环境与体相完全不同，存在大量悬空键，具有很多高Miller指数晶面、晶格缺陷、台阶、扭折等，因而表现出高化学活性，如原子一遇到其他原子很快结合，使其稳定化，这种原子表面的活性就是表面效应。

纳米微粒粒度越小，界面与表面效应越显著，这一点已被实验证实。如用高倍电子显微镜对粒径为2 nm的纳米微粒进行电视摄像，会发现这些颗粒没有固定的形态，随着时间的变化会自动形成各种形状；它既不同于一般固体，又不同于液体，是一种称之为晶体、非晶体之外的“第三态固体”或“准固体”。在EM的电子束照射下，表面原子仿佛进入了“沸腾”状态，尺寸大于10 nm后才看不到这种颗粒结构的不稳定性，这时颗粒具有相对较高的稳定结构状态。

界面与表面效应的产生都与纳米晶体的晶界结构有关，对纳米晶粒的理论解释主要存在三种学说：①Gleiter的完全无序说，认为晶界具有较为开放的结构，原子排列具有随机性，原子间距大，密度低，既无长程有序，亦无短程有序；②Seagel的有序说，认为晶粒晶界处含有短程有序的结构单元，原子保持一定的有序度，通过阶梯式移动，实现局部能量最低状态；③叶恒强等的有序无序说，认为晶界结构受晶粒取向和外场作用等因素的限制，在有序和无序之间变化。

2　纳米表面工程的内涵

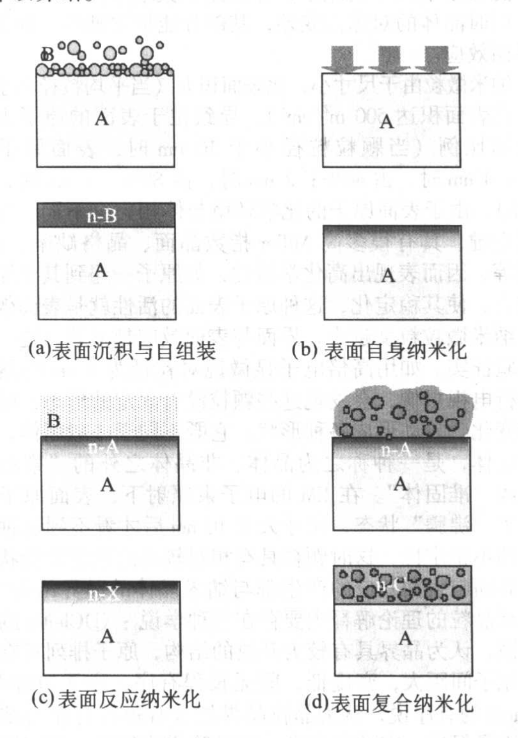
纳米技术是20世纪80年代末期诞生并正在崛起的新技术。1990年7月，在美国巴尔的摩召开了国际首届纳米科学技术会议（Nano-ST）。纳米科技研究范围是过去人类很少涉及的非宏观、非微观的中间领域（$10^{-9}\sim10^{-7}$ mm），它的研究开辟了人类认识世界的新层次。纳米材料与技术的发展得到了世界各国的高度重视。

随着纳米科技的发展和纳米材料研究的深入，具有力、热、声、光、电、磁等特异性能的许多低维、小尺寸、功能化的纳米结构表面层能够显著改善材料的组织结构或赋予材料新的性能。目前，在高质量纳米粉体制备方面已取得了重大进展，有些方法已在工业中应用。但是，如何充分利用这些材料，如何发挥出纳米材料的优异性能是亟待解决的关键问题。在开展相关理论研究与实践应用的基础上，“纳米表面工程”这一新的概念和领域应运而生。2000年，徐滨士等人在《中国机械工程》杂志上首先提出了“纳米表面工程”的概念，2002年国际表面工程学科创始人、中国工程院外籍院士、英国伯明翰大学T. Bell教授访华时对纳米表面工程的提法给予充分的肯定，并确定要与中国学者联合开展纳米表面工程的研究工作。经双方努力，已将“用于高性能汽车零件的纳米复合涂层及复合表面工程”正式列为中英政府科技合作项目。纳米表面工程是以纳米材料和其他低维非平衡材料为基础，通过特定的加工技术或手段，对固体表面进行强

化、改性、超精细加工或赋予表面新功能的系统工程。简言之，纳米表面工程就是将纳米材料和纳米技术与表面工程的交叉、复合、综合并开发应用。

3　纳米化表层的四条途径

纳米化表层是指在基体材料表面获得纳米结构表层，其主要途径有四种：表面沉积与自组装、表面自身纳米化、表面反应纳米化和表面复合纳米化，如图 13.1-1 所示，以下分别作以介绍。



(a)表面沉积与自组装　(b) 表面自身纳米化
(c)表面反应纳米化　(d)表面复合纳米化

图 13.1-1　表面纳米化的四种途径

1）表面沉积与自组装　表面沉积与自组装方法指利用溶胶－凝胶等涂覆技术，PVD、CVD、电解等沉积技术以及分子组装技术等在基体材料表面制备纳米结构或纳米尺度的表面层，如图 13.1-1a 所示。

通过工艺参数的调节和原材料的控制，可以控制纳米结构表层的厚度和纳米晶粒的尺寸。整个工艺过程的关键是控制沉积层晶粒尺寸在纳米量级或控制沉积层厚度在纳米量级，并实现沉积层与基体之间的牢固结合。这种纳米表面层材料的主要特征是：纳米结构表层内晶粒大小比较均匀，晶粒尺寸可以控制；表层与基体之间存在着明显的界面；材料的外形尺寸较处理前有所增加。

目前，这些技术经过不断的发展和完善，已比较成熟。

2）表面自身纳米化　对于多晶材料，采用非平衡处理方法增加材料表面的自由能，可以使粗晶组织逐渐细化至纳米量级，图 13.1-1b。这种材料的主要特征是：晶粒尺寸沿厚度方向逐渐增大；纳米结构表层与基体之间没有明显的界面；处理前后材料的外形尺寸基本不变。由非平衡过程实现表面纳米化主要有两种方法，即表面机械（加工）处理法和非平衡热力学法，不同方法所采用的工艺和由其导致纳米化的微观机理均存在着较大的差异。

3）表面反应纳米化　表面反应纳米化指借助表面渗入或离子注入等技术，通过渗（注）入物质（原子、离子或纳米颗粒）和基体金属材料表面化学反应，生成纳米结构表面层，如图 13.1-1c 所示。采用此种途径制备纳米结构表层时，应当根据基体金属材料体系选择合适种类的渗入或注入粒子，控制好压力、温度等工艺参数。

4）表面复合纳米化　复合纳米化是指在传统表面涂层中掺杂纳米颗粒，利用表面涂层制备技术在基体材料表面制备出纳米颗粒复合涂层。如图 13.1-1d 所示。在制备热喷涂层、电刷镀层、粘涂层等表面工程涂覆层时，在基质层中复合纳米颗粒以改变涂覆层本身的综合性能或制备出特殊的功能涂层。目前，较为成熟的使用纳米表面工程技术制备的表面涂覆层主要属于这种方式。

4　实用纳米表面工程技术

围绕以上途径开展研究，当前已经开发出多种实用的纳米表面工程技术。

1）纳米颗粒复合电刷镀技术　电刷镀技术是表面工程的重要组成部分，该技术具有设备轻便、工艺灵活、镀覆速度快、镀层种类多等优点，被广泛应用于机械零件表面修复与强化，尤其适用于现场及野外抢修。近年来，纳米颗粒材料在电刷镀技术中的应用，使复合电刷镀技术在高温耐磨及抗接触疲劳载荷领域呈现出强大生命力。

在电刷镀镀液中添加纳米颗粒时制备的复合镀层的摩擦学性能有较大改善。在快速镍镀层中分别添加纳米 Al_2O_3、SiC、金刚石颗粒，通过对纳米颗粒表面进行改性处理，有效地提高了纳米颗粒在镍基复合镀层中的共沉积量，显著地改善了纳米粉在镀层中的均匀程度。在不同的加热温度下，表现出比传统快速镍刷镀层更好的显微硬度和抗微动磨损性能。其中纳米 Al_2O_3 复合镀层的使用温度达 400℃，且在此温度下复合镀层的显微硬度值 600HV，抗接触疲劳寿命由传统镀层的 2×10^5 提高到 2×10^6，提高了一个数量级。纳米电刷镀技术可用于设备贵重零部件的修复与再制造。

2）纳米热喷涂技术　热喷涂技术是表面工程领域中应用十分广泛的技术，在各种新型热喷涂技术（如超音速火焰喷涂（HVOF）、高速电弧喷涂、气体爆燃式喷涂、电熔爆炸喷涂、超音速等离子喷涂、真空等离子喷涂等）不断涌现的同时，纳米热喷涂技术已成为热喷涂技术新的发展方向。

热喷涂纳米涂层组成可分为三类：单一纳米材料涂层体系；两种（或多种）纳米材料构成的复合涂层体系；添加纳米颗粒材料的复合体系，特别是陶瓷或金属陶瓷颗粒的复合体系具有重要的作用和意义。目前，完全的纳米材料涂层离普及应用还有相当距离。大部分的研究开发工作集中在第三种，即在传统涂覆层技术基础上添加复合纳米材料，可在较低成本情况下，使涂覆层功能得到显著提高。例如，美国纳米材料公司通过特殊黏结处理制成专用热喷涂纳米粉，用等离子喷涂方法获得了纳米结构的 Al_2O_3/TiO_2 涂层，该涂层致密度达 95%～98%，结合强度比传统喷涂粉末涂层提高2～3倍，耐磨性提高 3 倍，表明纳米结构涂层具有良好的性能。研究结果表明，采用热喷涂技术制备的纳米结构涂层性能优异，在一些贵重、关键零件的应用具有良好前景。

3）纳米涂装技术　纳米复合涂料是指将纳米颗粒用于涂料中所得到的一类具有抗辐射、耐老化与剥离强度高或具有某些特殊功能的涂料。例如，50～120 nm 球状 TiO_2 对衰减 300～400 nm 的紫外线有明显效果，衰减长波、短波紫外线时，分别起散射和吸收起作用；纳米 SiO_2 具有极强的紫外反射能力，对波长 400 nm 以内的紫外光反射率达 70%以上，是一种极好的抗老化添加剂；60 nm 的 ZnO 吸收 300～400 nm 紫外线能力强。尤其是纳米隐身涂料在军事上有重要的应用价值。

4）纳米减摩自修复添加剂技术　机械部件的磨损，主要发生在边界润滑和混合润滑状态下，而润滑油添加剂，特别是摩擦改进剂是降低其摩擦磨损最有效的途径之一，也是



国外表面工程中的重要发展方向。在一定温度、压力、摩擦力作用下，表面产生剧烈摩擦和塑性变形，纳米颗粒在摩擦表面沉积，并与摩擦表面作用，填补表面微观沟谷，从而形成一层具有抗磨减摩作用的修复膜。发动机台架试验表明，该技术可使整车的动力性、经济性以及尾气排放都得到改善，燃油消耗率也降低5%～10%。

5）纳米固体润滑干膜技术　固体润滑技术是将固态物质涂（镀）于摩擦界面，以降低摩擦，减少磨损的技术。与常用的液体润滑相比，固体润滑技术不需要相应的润滑设备和装置，不存在泄漏问题。固体润滑技术不仅扩充了润滑油、脂的应用范围，而且弥补了润滑油、脂的缺陷。例如，加入纳米 Al_2O_3 颗粒，使固体润滑干膜的摩擦系数增大，耐磨性提高。某重载车辆平面弹子滚道部位，采用纳米固体润滑干膜对其进行处理后，涂层能有效地隔绝腐蚀介质，同时涂层起到较好的减摩润滑作用。该技术可用于特殊情况下，贵重零部件的减摩、耐磨。

6）纳米粘涂技术　表面粘涂与胶黏技术是指以高分子聚合物与一些特殊功能填料（如石墨、二硫化钼、金属粉末、陶瓷粉末和纤维）组成的复合材料涂覆于零件表面实现特定用途（如耐磨、抗蚀、绝缘、导电、保温、防辐射等）的一种表面工程技术。

纳米材料因其优异的特性，在表面粘涂技术领域显示出广阔的应用前景。例如，含金刚石的纳米胶黏剂具有优异的耐磨性和很高的胶接强度。实验表明，随着纳米级金刚石粉在胶黏剂中加入量的增加，涂层的耐磨性提高，当加入量为8%时，耐磨性是未添加的2.2倍，拉伸强度可达50 MPa，比未添加的提高27.5%。

7）纳米薄膜制备技术　薄膜技术是通过某些特定工艺过程（常用溅射法），在物体表面沉积、附着一层或者多层与基体材料材质不同的薄膜，使物体表面具有与基体材料不同性能的技术。按薄膜的用途，可以将其分为功能性薄膜和保护性薄膜两大类。两大类中又有纳米多层膜和纳米复合膜之分。纳米多层膜一般是由两种厚度在纳米尺度上的不同材料层交替排列而成的涂层体系。由于膜层在纳米量级上排列的周期性，即两种材料具有一个基本固定的超点阵周期，双层厚度为5～10 nm，一些涂层在X射线衍射图上产生了附加的超点阵峰，对这些涂层又称之为纳米超点阵涂层。纳米复合膜是由两相或两相以上的固态物质组成的薄膜材料，其中至少有一相是纳米晶，其他相可以是纳米晶，也可以是非晶态。

8）金属表面纳米化　金属表面纳米晶化可以通过不同方法实现。例如，应用超声冲子冲击工艺，可在Fe或不锈钢表面获得了晶粒平均尺寸为10～20 nm的表面层。超声冲子冲击450 s后纯Fe表面层的显微组织形成了结晶位向为任意取向的纳米晶相，晶粒平均尺寸为10 nm，而Fe的原始晶粒尺寸约为50 μm。该技术的优点之一是可以在复杂形状零部件表面获得纳米晶表面层。该技术将为整体材料的纳米晶化处理提供一个基本途径，此项工作具有重大的创新意义。

以上8个方面虽然已进入实用化阶段，但仍有广阔的研究空间，许多深层次的理论问题也有待探讨。

5　纳米表面工程的优越性

纳米材料和纳米技术在表面工程中的应用存在巨大的机遇，同时面临严峻的挑战。纳米表面工程必须同时具备两个条件。其一是应用的固体颗粒直径必须处于纳米尺度（1～100 nm)，其二是纳米材料在表面性能上有大幅度的改善或发生突变。

与传统表面工程相比，纳米表面工程的优越性如下。

1）赋予表面新的服役性能　纳米材料的奇异特性保证了纳米表面工程涂覆层的优异性能。一是体现在涂覆层本身性能的提升上，如涂覆层的抗拉强度、屈服极限和抗接触疲劳性能大幅度提高；二是体现在涂覆层的功能提升方面。纳米表面工程的出现，解决了许多传统表面工程技术解决不了的表面问题。例如，高性能纳米声、光、电、磁膜及超硬膜的制备；再如，纳米原位动态自修复技术由于纳米颗粒材料的作用能够在金属摩擦副表面形成修复薄膜，能够在工作状态下完成金属摩擦副的原位动态修复，延长了零部件的服役寿命。

2）使零件设计时的选材发生重要变化　在纳米表面工程中，在许多情况下，传统意义上的基体材料有时只起载体作用，纳米表面工程涂覆层成为实现其功能或性能的主体。例如，高速钢刀具可以改为强度、韧性高的材质，通过在刀刃表面沉积纳米超硬膜来实现切削功能；耐蚀材料和抗高温材料也可以改为普通材质，通过对与介质接触的表面实施纳米化处理而起到抗蚀、抗高温作用等。

3）为表面技术的复合提供新途径　纳米表面工程能够为表面工程技术的复合提供一条全新的途径，具有广阔的应用前景。例如，金属表面的纳米化，赋予了基质表层优异性能。表面纳米化技术与离子渗氮技术相结合，使渗氮工艺由原来的在500℃条件下处理24 h转变为300℃条件下处理9 h。

编写：徐滨士（装甲兵工程学院）



第 2 章　纳米颗粒的表面改性

1　概述

纳米颗粒表面改性，或称为纳米颗粒表面修饰，是纳米颗粒材料制备与应用中的重要问题，也是纳米材料科学与工程领域十分重要的研究内容。近年来，纳米颗粒表面改性已形成了一个研究领域。对纳米颗粒表面改性的研究可以使人们更深入地认识纳米颗粒的基本物理效应，扩大纳米颗粒的应用范围。

纳米颗粒表面改性的研究不仅具有重要的学术意义，而且更具有重要的实用价值。纳米颗粒表面改性的目的一般在于以下几个方面：①改善或改变纳米颗粒的分散性；②提高纳米颗粒表面活性；③使纳米颗粒表面获得新的物理、化学、力学性能及新的功能；④改善纳米颗粒与其他物质之间的相容性。

纳米颗粒表面改性的研究内容主要包括以下三个方面。①研究纳米颗粒的表面特性，以便进行针对性的改性处理。②在上述测定结果基础上，对纳米颗粒表面特性进行分析评估。③根据实际应用需要，确定纳米颗粒表面改性剂的类型，并通过应用试验和应用性能测试，确定出特定的纳米颗粒表面改性剂和表面改性处理工艺。

制备含有纳米颗粒材料的表面涂层的一个重要途径是把纳米颗粒加入液体介质，形成纳米颗粒/有机溶剂或纳米颗粒/水基溶剂的固体/液体体系，然后利用表面涂覆技术制备出复合涂层。但是，这涉及到的一个关键问题是如何使纳米颗粒稳定地分散在液体介质中。由于纳米颗粒具有的小尺寸效应，即比表面大、表面能高，使得纳米颗粒在空气中和液体介质中发生团聚。若不对其进行分散处理，则团聚的纳米颗粒进入涂层中不但起不到改善涂层性能的目的，反而有可能降低涂层性能。对纳米颗粒进行分散处理的最有效途径是对纳米颗粒进行表面改性。通过对纳米颗粒进行适当的表面改性处理，可以改善纳米颗粒与液体介质及其他成分的相容性，保证颗粒性能的发挥。纳米颗粒表面改性技术的发展也大大拓宽了其应用领域，促进了其在工业各领域的实际应用。目前，经表面改性处理的纳米颗粒，已经应用于工业化工、日用化工、材料工程、军工装备、电子器件等各领域。

本章主要介绍纳米颗粒表面改性技术及其相关知识。

2　纳米颗粒的团聚与分散

2.1　纳米颗粒团聚的原因

颗粒材料随其粒径减小，比表面积增大，表面能升高。例如：铜粉从 100 μm 超细化到 1 μm 时，其比表面积从 4.2×10^{3} cm^{2}/g增大到 4.2×10^{5} cm^{2}/g，表面能从 0.94 J 增大到 94 J，增大值达 100 倍。同时，表面原子或离子数的比例也大大提高，因而使其表面活性增加，颗粒之间吸引力增大。外表杂质如水的存在也易引起纳米颗粒团聚。

纳米颗粒具有的表面效应和小尺寸效应直接影响纳米颗粒的团聚性。表面效应是指纳米颗粒的表面原子占总原子数的百分比随纳米颗粒尺寸的减小而大幅度增加（见表 13.2-1），从而引起纳米颗粒性质变化。

引起纳米颗粒团聚的原因，主要存在于如下几个方面。

1）纳米颗粒表面静电荷引力。一般而言，机械法制备的纳米颗粒易于发生团聚。材料在细化过程中，由于冲击、摩擦等作用，在新生颗粒表面积累了大量的正电荷或负电荷，且极易集中在颗粒的拐角及凸起处。这些带电颗粒极不稳定，它们互相吸引，尖角与尖角处接触连接，使颗粒产生团聚。此过程的主要作用力是静电库仑力。

表 13.2-1　颗粒粒径大小与表面原子数的关系

粒径/nm	1	5	10	100
所含原子总数	30	4 000	30 000	3 000 000
表面原子百分比/%	100	40	20	2

2）纳米颗粒的高表面能。纳米颗粒的表面原子数百分比较大，具有很高的化学活性和表面能，使得纳米颗粒表面处于极不稳定状态。为了降低表面能，纳米颗粒往往通过相互聚集而达到稳定状态。

3）纳米颗粒间的范德华引力。当材料超细化到一定粒径以下时，颗粒之间的距离极短，颗粒之间的范德华引力远远大于颗粒自身的重力。因此，纳米颗粒往往互相吸引而团聚。

4）纳米颗粒表面的氢键及其他化学键作用。由于纳米颗粒表面原子存在许多悬空键或不饱和键，使得纳米颗粒之间易于形成氢键及化学键，导致纳米颗粒之间互相黏附聚集。

2.2　液体介质中纳米颗粒的存在行为

固体颗粒在液体介质中的受力状况非常复杂，除了范德华力和库仑力外，还有溶剂化力、毛细管力、憎水力、水动力等，它们与液体介质性质直接相关。

（1）表面吸附

纳米颗粒在液体介质中发生吸附现象，即液体中的某种物质富集于纳米颗粒/液体界面上的现象。因吸附现象的发生而产生一系列很重要的现象，直接影响纳米颗粒在液体介质中的存在行为。

表面活性剂在固液界面上的吸附，是一种界面现象，其吸附机理大致可分为以下几种方式。

1）离子交换吸附　吸附于固体表面的反离子与被同电性的表面活性离子所取代，见图 13.2-1。

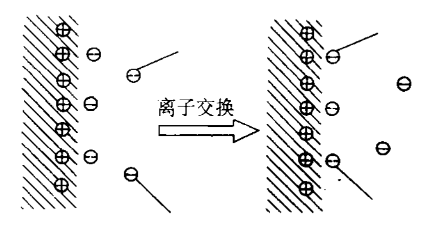


图 13.2-1　离子交换吸附原理示意图

2）离子对吸附　表面活性剂离子吸附于具有相反电荷的未被反离子占据的某些固体表面位置上，见图 13.2-2。

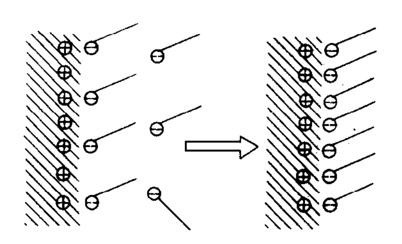


图 13.2-2　离子对吸附原理示意图



3）氢键吸附 表面活性剂分子或离子与固体表面极性基团形成氢键而吸附。

4）π电子极化吸附 吸附剂分子中含有富电子的芳香核时，与吸附剂表面的强正电性位置相互吸引而发生吸附。

5）憎水作用吸附 表面活性剂亲油基在水介质中易于相互结成憎水键与逃离水的趋势随浓度增大到一定程度时，可能与已吸附于表面的其他表面活性剂分子聚集而吸附或以聚集状态吸附于表面，见图 13.2-3。

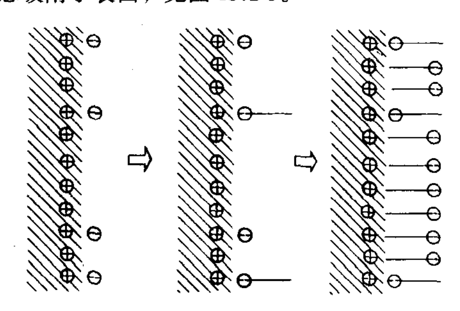


图 13.2-3 憎水作用示意图

由于吸附机理的不同，导致纳米颗粒在水介质中分散性各异。

（2）表面电荷

所有的颗粒在液体介质中都是带有电荷的，其表面电荷的来源大致有以下几个方面：①电离；②离子吸附；③晶格取代等。

纳米颗粒在液体介质中的表面带电情况，直接影响其在液体介质中的分散行为。可以通过测量纳米颗粒在液体介质中的 Zeta 电位、X 光荧光谱（XRF）、等离子发射光谱（ICP）、红外光谱（IR）、原子吸收光谱（AAS）、核磁共振光谱（NMR）等方法来考察和分析纳米颗粒在液体介质中的表面电荷情况及其分散行为。

（3）表面的 Zeta 电位

由于液体介质中固体纳米颗粒表面带有电荷，则在静电库仑引力和其他引力的作用下，将某些反号离子紧密吸附在其周围，构成紧密层。当溶液中含有高价反离子或表面活性剂离子时，纳米颗粒表面将对它们发生强的选择性吸附，又称为特性吸附（specific adsorption）。在紧密层以外的范围内，溶液中的正离子和负离子，由于其与颗粒间的静电斥力和热运动这两种相反作用抗衡的结果，呈现出一定的位置分布，这个范围便称为扩散层。紧密层和扩散层之间的界面称为斯特恩（Stern）层。这样，便构成了双电层。

在对双电层模型的描述中，以 Stern 模型最为完善，如图 13.2-4 所示。固体表面所吸附的水分子膜与紧密层离子的水化分子又构成了固定层；固定层以外的范围称为可动层。固定层和可动层之间的界面称为剪切面或滑动面。其电势变化见图 13.2-4，颗粒表面相对于介质本体处的电位差称为表面电位，剪切面位置相对于介质本体处的电位差称为动电电位或 Zeta 电位 ζ，它可以通过电泳仪或电位仪测出。Stern 层厚度通常以 δ 表示。

固体颗粒运动时，带着固定层一起运动，因此它运动时表现出的电位是 Zeta 电位 ζ。液体介质中同种纳米颗粒都带同号的净电荷，表现出相同的 Zeta 电位，颗粒之间相互排斥，可以阻碍纳米颗粒间的团聚。可见 Zeta 电位对分析纳米颗粒的分散行为非常重要。当 Zeta 电位最大时，双电层表现为最大斥力，使纳米颗粒分散；当 Zeta 电位等于零时（即等电点 IEP），颗粒间的吸引力大于双电层之间的排斥力，纳米颗粒趋于团聚而沉降。

（4）液体介质中纳米颗粒的分散问题

由于纳米颗粒具有极大的比表面积和较高的比表面能，在制备和后处理过程中极易发生颗粒团聚，使得粒径变大，使其实际应用效果差。因此，将纳米颗粒分散在介质中，制成高稳定性、低黏度的悬浮液体系尤为重要。由于无机颗粒大多为极性物质，且表面多有羟基，因此，此类分散体系由极性分散相（无机颗粒）与极性分散介质（水）构成。

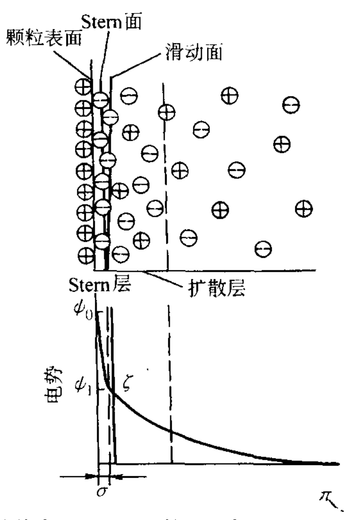


图 13.2-4 液体介质中固体颗粒的双电层结构及其电势示意图

无机颗粒在水中的分散包括以下三个步骤：第一，颗粒聚集体被水润湿；第二，聚集体在化学作用或机械力作用下被打开成独立的原生颗粒或较小聚集体；第三，将原生颗粒或较小聚集体稳定，阻止其再聚集。实践中，深刻理解这一过程对于解决纳米颗粒在液相介质中的分散问题十分重要。

固体颗粒润湿过程的目的是使其表面上吸附的空气逐渐被分散介质取代。影响颗粒湿润性的因素很多，如颗粒形状、表面化学极性、表面吸附的空气量、分散介质的极性等。润湿为纳米颗粒在液体介质中分散性好坏的关键控制步骤。良好的润湿性能可以使颗粒迅速地与分散介质互相接触，有助于颗粒的分散。水体系中，不同极性颗粒的分散情况并不相同，对于强极性颗粒而言，易于润湿，也易于分散稳定；而弱极性颗粒正相反，难于润湿。只有选择合适的分散剂，才可能使纳米颗粒的分散获得最佳效果。

2.3 改善液体介质中纳米颗粒分散性的途径

（1）改进纳米颗粒在液相中分散稳定性的途径

在一定条件范围内，为提高纳米颗粒在液相中的分散性与稳定性，可以采取以下几个途径。

1）通过改变分散相及分散介质的性质来使纳米颗粒间的吸引能下降，有利于纳米颗粒的分散。

2）调整电解质及定位离子浓度，促使双电层厚度及纳米颗粒表面势能增加，增大纳米颗粒间的排斥能。

3）选用吸附力强、与聚合物亲和力大的分散介质，增大纳米颗粒间的排斥能，降低其吸引能。

在上述途径中，影响分散体系分散和稳定效果的因素很多，其中关键是要选择合适的分散剂，采用合适的工艺方法与设备使纳米颗粒与分散剂充分混合并分散。

（2）分散剂的选择准则

通过选择合适的分散剂促进纳米颗粒分散稳定性是目前的研究热点。分散剂中使用最多的是表面活性剂。因为纳米颗粒在水中通常是带电的，呈现出正或负电荷性质，加入相同电荷的表面活性剂后，由于相互排斥而阻碍表面活性剂吸附。针对水基分散体系而言，非亲水性的离子基团越多的表面活性剂的分散效果越好。这是因为亲水基团增多，会使表面活性剂水溶性增大，在固体表面吸附减少，尤其在表面活

性剂与固体表面相互作用较弱的情况更是如此。

聚合物分散剂也是当今研究的热点，如采用聚丙烯酸钠分散微/纳米 $CaCO_3$，用聚四氟乙烯分散磁铁矿，用聚丙烯酰胺分散微/纳米 SiO_2，但聚合物分子的结构将会对稳定性产生很大的影响。一般来说，最有效的聚合物是由两种类型的聚合物组成的嵌段共聚物或接枝共聚物。

选用分散剂时，应考虑以下选用准则。

1）在一定条件下，尽量选用能提高颗粒间能量势垒的分散剂，以增大颗粒间的斥力，使颗粒充分分散。

2）对于氧化物和氢氧化物及含有氧化基团的颗粒，在选用分散剂时，应注意体系 pH 值对颗粒分散性的影响，根据 pH 值的范围来确定合适的分散剂。

3）在颗粒势垒能量很低的情况下，仅靠加入能提高颗粒间能量势垒的分散剂进行分散是不行的，应考虑使用高分子分散剂或非离子型分散剂，利用位阻效应，实现颗粒的均匀分散和稳定性。

4）应尽量选用用量小、分散性能高的分散剂，这样既可以减少分散剂对分散产品的污染，又可以减少后续处理量。

5）当单一分散剂无法达到理想的分散效果时，可采用复配分散剂来实现，如采用"聚丙烯酸+丙烯酸—马来酸共聚物"或"丙烯酸—马来酸共聚物+丙烯酸—马来酸+磺酸共聚物"对微/纳米 $CaCO_3$—水分散体系中微/纳米 $CaCO_3$ 颗粒进行分散。

3　纳米颗粒表面改性方法

近几年来，随着纳米颗粒材料制备技术的发展，新的纳米颗粒材料体系不断被开发出来，纳米颗粒材料在工业各领域的应用不断扩大，为此，纳米颗粒表面改性技术也随之获得发展。目前，纳米颗粒表面改性技术方法很多。按照改性原理笼统地划分，纳米颗粒表面改性方法可以分为两大类，即表面物理改性和表面化学改性。按照技术工艺划分，主要可以分为以下六大类：①表面覆盖修饰，又称为表面活性剂改性；②局部化学修饰，又称为化学反应改性；③机械化学改性；④外层膜修饰，又称胶囊化改性；⑤高能量表面改性；⑥沉积反应表面改性，这是目前工业中应用最多的颗粒表面改性方法。

3.1　纳米颗粒表面物理改性

顾名思义，表面物理改性就是改性物质与纳米颗粒表面不发生化学反应，而是通过物理的相互作用（如范德华力、沉积包覆等）达到改变或改善纳米颗粒表面特性的目的。目前，常用的纳米颗粒表面物理改性方法主要有表面活性剂法和纳米颗粒表面沉积包覆法。

（1）表面活性剂法

表面活性剂法是在范德华力作用下，将改性剂吸附在纳米颗粒表面，达到纳米颗粒分散和稳定悬浮等目的。采用表面活性剂作为分散剂主要是利用表面活性剂在固液表面上的吸附作用，能在颗粒表面形成一层分子膜，阻碍颗粒之间相互接触，同时增大了颗粒间距，避免架桥羟基和真正化学键的形成。表面活性剂还可以降低表面张力，从而减小毛细管吸附力。加入高分子表面活性剂还可起到一定的空间位阻作用。目前，表面活性剂法已经取得了一定进展。采用表面活性剂对纳米颗粒表面进行修饰来消除纳米颗粒材料制备过程中的硬团聚是目前最经济、应用较广泛的方法。例如，添加 PMA－PVS 大分子表面活性剂可以控制 $BaSO_4$ 纳米颗粒的一次团聚。

在水溶液中分散无机纳米颗粒时，表面活性剂分子中的非极性亲油基团吸附到纳米颗粒表面，极性的亲水基团与水相容，从而达到纳米颗粒在水中良好分散的目的。反之，在油性介质中分散无机纳米颗粒时，表面活性剂分子中的极性的亲水基团吸附到纳米颗粒表面，非极性的亲油基团与油性介质相容，从而达到分散的目的。例如，采用表面活性剂法对纳米 Fe_3O_4、纯 Co 等磁性纳米颗粒进行表面改性，可以使其稳定地悬浮在载液中，获得性能稳定的磁性液体。以十二烷基苯磺酸钠为表面活性剂修饰纳米 Cr_2O_3、Mn_2O_3，可以使这些纳米颗粒稳定地分散在乙醇中。

许多无机纳米颗粒均有自己的零电点 pH 值（在去离子水中，颗粒表面电势为零时对应的 pH 值），例如 SiO_2、TiO_2、Fe_2O_3、$Al(OH)_3$、$Mg(OH)_2$ 颗粒的零电点 pH 值分别为 2～3、6.7、8.5、9～12 和 12.4。根据颗粒的零电点值并控制溶液的 pH 值，可以通过表面活性剂吸附获得纳米颗粒表面的有机化改性。例如 SiO_2 颗粒的零点电 pH 较低，故可以在中性或碱性溶液中吸附阳离子表面活性剂而获得有机化改性。$Al(OH)_3$ 和 $Mg(OH)_2$ 颗粒的零电点 pH 值较高，常高达 12 左右，其颗粒表面的正电性很强，故可在广泛的 pH 值范围内吸附阴离子表面活性剂而获得有机化改性。$Mg(OH)_2$ 颗粒表面吸附硬脂酸钠或油酸钠等，可以使其由亲水性转变为亲油性，从而改善其在聚丙烯中的分散性和复合材料的机械力学性能。

通过直接吸附阳离子表面活性剂可以使零电点 pH 值较低的 SiO_2、TiO_2 等颗粒表面获得有机化改性。但是，阳离子表面活性剂价格昂贵，往往具有毒性，这是其主要缺点。一种较好的办法的是采用某些无机阳离子（如 Ca^{2+} 或 Ba^{2+} 等）活化，使颗粒表面由负电荷转变为正电荷：

$$SiOH + Ca^{2+} \longleftrightarrow SiOCa^{2+} + H^+$$

然后再吸附阴离子表面活性剂即可获得亲油性 SiO_2。对 SiO_2 来说，Ba^{2+} 较 Ca^{2+} 的活化效果好；钙硅胶有机化改性时以十二烷基磺酸钠效果较好。

目前，表面改性剂法在科研试验和工业施工已被广泛应用。但是，表面改性剂法对纳米颗粒在液体介质中分散性和悬浮稳定性的效果取决于表面改性剂（活性剂）的种类、纳米颗粒表面的物理特性和电化学特性，还与所采取的分散处理技术及工艺等密切相关。

（2）表面沉积包覆法

表面沉积包覆法是将一种物质（改性剂）沉积在纳米颗粒表面，形成与颗粒表面无化学结合的一个异质包覆壳层来实现纳米颗粒表面改性的目的。该改性剂与纳米颗粒表面未发生化学反应，其界面结合为物理结合。采用这种方法，可以根据需要在纳米颗粒表面沉积包覆陶瓷材料或金属。例如，采用该方法，在纳米 Al_2O_3 颗粒表面可以包覆纳米 TiO_2 颗粒，获得所需要的特性；在纳米 Al_2O_3、纳米 SiC、纳米金刚石等纳米颗粒表面包覆镍金属，制备得分散性良好的镍基复合电刷镀溶液，可以大大提高纳米颗粒的沉积效率和在复合刷镀层中的含量。采用该类方法，在纳米 $ZnFeO_3$ 颗粒表面沉积包覆一层 TiO_2，可以大大提高 $ZnFeO_3$ 纳米颗粒的光催化效率。

3.2　纳米颗粒表面化学改性

纳米颗粒表面化学改性是通过改性剂与纳米颗粒表面之间发生化学反应而改变纳米颗粒表面的结构、化学成分及电化学特性等，达到表面改性的目的。这种改性方法在纳米颗粒表面改性中占有极其重要地位。按照改性剂与纳米颗粒表面之间的化学反应机制及特征，目前，纳米颗粒表面化学改性主要包括偶联剂法、酯化反应法及表面接枝改性法。表面化学改性是目前无机填料所采用的主要表面改性方法。除利用表面官能团改性外，这种方法还包括利用游离基反应、螯



合反应以及偶联剂处理等进行表面改性处理。

除了上述3种表面化学改性方法，也有研究者采用其他的化学方法对纳米颗粒表面进行改性处理。例如，陈爽等人通过共沉积的竞争反应，制得了“双十六烷基代磷酸吡啶盐”修饰的无机ZnS纳米颗粒，研究分析表明二烷基二硫代磷酸表面修饰层能有效阻止ZnS纳米核的氧化，使其具有较高的抗氧化稳定性。

表面化学改性所用的改性剂种类繁多，如硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、锆铝酸盐偶联剂、有机铬偶联剂、高级脂肪酸及其盐、磷酸酯、不饱和有机酸、有机铵盐及其他类型表面活性剂等。

无机纳米颗粒的表面化学改性受到诸多因素的影响。其影响因素主要包括：纳米颗粒表面性质；改性剂种类、用量及使用方法；工艺设备及改性工艺等。

1）颗粒表面性质的影响　颗粒表面性质的影响，是指其表面官能团的类型、表面酸碱性、水分含量、比表面积等对表面改性效果的影响。

无机纳米颗粒表面官能团的类型影响有机表面改性剂与其表面作用力的强弱。若有机改性剂分子能与颗粒表面发生化学作用，则改性剂分子在颗粒表面的包覆较牢固；若改性剂分子仅依靠物理吸附与无机颗粒表面发生作用，则作用力较弱，在颗粒表面的包覆不牢固，在一定的条件下（如剪切、搅拌、洗涤）可能脱附。所以，选择表面改性剂也要考虑无机颗粒表面官能团的类型。例如对含硅酸较多的石英粉、黏土、硅灰石、水铝石等酸性矿物，选用硅烷偶联剂效果较好；对不含游离酸的碳酸钙等碱性矿物填料，用硅烷偶联剂处理效果欠佳。这是因为硅烷偶联剂分子与石英表面官能团的作用较强，而与碳酸钙表面官能团的作用较弱。

颗粒表面的酸碱性对颗粒表面与改性剂分子的作用也有一定影响。在用改性剂对无机填料进行表面化学改性处理时，填料颗粒的表面与各种官能团相互作用的强弱顺序大致是：当表面呈酸性时（如SiO_2等），胺＞羧酸＞醇＞苯酚；当表面呈中性时（如Al_2O_3等），羧酸＞胺＞苯酚＞醇；当表面呈碱性时（如MgO、$CaCO_3$等），羧酸＞苯酚＞胺＞醇。

无机颗粒的含水量也对某些表面改性剂的作用产生影响，例如单烷氧基型钛酸酯的耐水性较差，不适合于含湿量（吸附水）较高的无机填料；而单烷氧基焦磷酸酯型和螯合型钛酸酯偶联剂，则能用于含湿量较高的无机矿物填料等。

颗粒的比表面积与改性剂的用量有直接的关系，一般来说，比表面积越大，达到相同包覆率所需改性剂的用量也越大。

2）改性剂的种类、用量及使用方法的影响　无机颗粒的表面化学改性主要是通过表面改性剂的包覆来实现的，因此，表面改性剂的种类、用量及使用方法将直接影响表面化学改性的效果。

单纯从表面改性剂分子与无机颗粒表面作用的角度考虑，应该是改性剂分子与颗粒表面的作用越强越好。但在实际选用时还必须考虑其他因素，例如，在选择包覆用于电缆绝缘材料填料的煅烧高岭土时，要考虑改性剂的介电性能及体积阻率。

进行表面化学改性时，改性剂的用量与包覆率存在一定的对应关系。一般来说，在开始时，随着改性剂用量的增加，颗粒表面的包覆量提高较快，但随后增势趋缓，到一定用量后，表面包覆量不再增加。因此，用量过多是不必要的，从经济角度来说用量过多增加了生产成本。

改性剂的使用方法，包括选择溶剂的类型和分散方法以及表面改性剂的混合使用等。为了提高包覆（即化学改性）效果并减少表面改性剂的用量，必须注意改性剂的均匀分散。为此，可采用适量溶剂稀释以及乳化、喷雾添加等方法来提高其分散度。由于超细颗粒表面，尤其是无机填料表面性质的不均一性，有时混合使用两种改性剂较单一改性剂的效果要好。

3）工艺设备及操作条件的影响　工艺设备及操作条件的影响，是指设备性能、物料的运动状态或机械对物料的作用方式、反应温度和反应时间等的影响。

要实现改性剂在颗粒表面的均匀包覆，必须使表面改性剂与颗粒充分接触和呈良好分散状态。由于机械力对颗粒作用的方式和强弱影响颗粒的分散程度。因此，将对颗粒表面与表面改性剂的接触产生影响。另外，强烈地剪切混合或冲击作用还将导致颗粒的粉碎和比表面积增大，因此，在选择工艺设备时应考虑这些因素。

为达到良好的表面化学改性（或包覆）效果，一定的反应温度和反应时间是必须的。选择温度范围应首先考虑表面改性剂对温度的敏感性，以防止表面改性剂因温度过高而分解、挥发等。但温度过低不仅反应时间较长，而且包覆率低。若改性剂通过溶剂稀释，温度过低，则溶剂分子难以挥发，也将影响到包覆的稳定性和均匀性。反应时间也影响表面改性剂在颗粒表面的包覆状况，一般随着时间的延长，开始时包覆量迅速增加，然后逐渐趋缓，到一定时间达到最大值。此后，继续延长反应时间，包覆或吸附量不再增加甚至还有所下降（因机械力作用，如长时间剪切或冲击将会导致部分包覆层或吸附层分解。

3.3　机械/化学复合改性

机械/化学复合改性即通过粉碎、磨碎、摩擦等方法增强颗粒的表面活性。这种活性使分子晶格发生位移，内能增大，从而使颗粒温度升高、熔解或热分解，在机械力或磁力作用下活性的颗粒表面与其他物质发生反应并形成改性层，达到表面改性的目的。采用机械化学法对超细颗粒进行表面改性处理，日本东京大学H.Honda教授与奈良株式会社合作进行过大量研究。国内南京理工大学超细颗粒与表面科学技术研究所在这方面也进行了大量研究。该方法是采用机械作用激活超细颗粒和表面改性剂（或更细的另一种用于包覆或复合的超细颗粒），使其界面间发生化学作用，以达到化学改性的效果，进而增加表面改性剂与被改性超细颗粒间的结合力。该方法的实质是将机械能转变成了化学能，因而称之为机械化学效应改性。对被改性的超细颗粒及改性剂混合物进行高速机械搅拌、冲击、研磨或球磨等都可实现机械化学改性。机械化学改性既可在干态也可在湿态下进行。影响机械化学改性效果的主要因素是：所采用的改性机器在进行改性处理时的搅拌、研磨、冲击的强度、作用的时间及改性时的温度等。

3.4　沉淀反应改性

这是目前工业中用得最多的方法。该法在二氧化钛及其他无机颗粒的表面改性中较常采用，它是利用化学反应并将其生成物沉积在被改性颗粒的表面，使形成一层极薄的包膜改性层，以改变超细颗粒的表面特性，使其达到所需的使用要求。

3.5　胶囊化改性

微胶囊改性是在现代医药领域最先采用的一种新技术。其目的在于使药物超细粉的药效实现缓释效应。该方法是在超细颗粒的表面包覆一层均匀并具有一定厚度的薄膜层。微胶囊中，通常将被包覆的颗粒（或微液滴）称为芯物质或核心物质，外表的包膜为膜物质。膜的作用在于控制调节芯物的溶解、释放、挥发、变色、成分迁移、混合或与其他物质的反应速度及时间，起到“阀门”的隔离控制调节作用，以

备按所需的要求保存备用，也可对有毒有害物质起到隐蔽作用。据资料报道，微胶囊的直径大多在 0.5~100 μm 范围。膜壁厚度约 0.05~10 μm。微胶囊的制备方法有化学法、物理法和物理化学法。

3.6 高能表面改性

高能表面处理改性是指利用红外线、紫外线、γ-射线、电晕放电、等离子体等照射纳米颗粒对其进行改性的方法。高能处理改性可以作为激发手段用于单体烯烃或聚烯烃在纳米颗粒表面的接枝改性。

4 纳米颗粒表面改性技术应用实例

下面以典型的纳米颗粒材料——纳米 TiO_2 和 SiO_2 为例，结合上面所介绍的几种表面改性方法，进一步介绍纳米材料表面改性问题。

4.1 纳米 TiO_2 颗粒的表面改性

纳米颗粒的性质由其组成原子种类及其结构决定。按 Sanderson 的部分电荷值分类，TiO_2 纳米颗粒中，通常氧原子的部分电荷值在 -0.10~0.50 范围，可认为是两性氧化物。因此，在相应的环境中，二氧化钛可以起到广义酸和碱的作用。其表面部分电荷以及表面羟基的酸碱性均受到由羟基引起的多种表面特性的影响。相对于其他金属氧化物纳米颗粒，TiO_2 中 Ti-O 键的极性较大，表面吸附的水因极化发生解离，容易形成羟基，为表面改性提供方便。二氧化钛的比表面积及其羟基量随处理温度升高而迅速下降。温度对其表面羟基的影响可用式（13.2-1）表示。

当温度升高时，二氧化钛的表面羟基（Ⅰ）首先按（1）过程进行，形成较不稳定的表面氧化物（Ⅱ）；但状态（Ⅱ）可按（2）过程发生再水合。当温度在 350℃以上，状态（Ⅱ）按（3）过程变化，形成晶格氧而不易再水合。纳米二氧化钛分散于液体介质时，应首先使其润湿。润湿性能的直接度量是润湿热。通常认为，纳米二氧化钛的润湿热与以下几个方面的因素有关：第一，与其表面含水量有直接关系，其实质在于溶剂与表面羟基之间的作用；第二，与纳米二氧化钛的比表面积及其处理温度密切相关。对于高极性二氧化钛而言，液体的极性越高，其润湿热值就越大。

$$\text{(Ⅰ)}\ \mathrm{HO{-}Ti{-}O{-}Ti{-}OH} \underset{(2)\ +H_2O}{\overset{(1)\ -H_2O}{\rightleftharpoons}} \text{(Ⅱ)}\ \mathrm{Ti{-}O{-}Ti}(\mathrm{O}) \xrightarrow{(3)} \text{(Ⅲ)}\ \mathrm{Ti}\langle\mathrm{O}_2\rangle\mathrm{Ti} \qquad (13.2\text{-}1)$$

纳米二氧化钛表面酸碱性也与表面改性反应的活性点有关。纳米二氧化钛中含极少量 Fe、Si 的氧化物。在改性时，常加入 Al、Si、Zn 等氧化物。Al 或 Si 的氧化物单独存在时无明显的酸碱性，但与 TiO_2 复合，则呈强酸性。因此，加入其他金属氧化物改性时，可形成新的酸碱点。MOO_3-TiO_2 表面有较强的酸性，而 ZnO-TiO_2 表现出明显的碱性。

纳米二氧化钛在干粉状态通常带有静电荷。纳米二氧化钛颗粒在液体（尤其是极性的）介质中因表面带有电荷而形成扩散双电层，使颗粒的有效值直径增加。其电动电位，即 ζ 电位，可据 Smoluchowski 公式（13.2-2）计算。

$$\zeta = u\eta/\varepsilon \qquad (13.2\text{-}2)$$

式中，u 为颗粒的电泳淌度；η 和 ε 分别为介质的黏度和介电常数。当颗粒彼此接近时，因具有同性电荷而相斥，有利于分散体系的稳定。

纳米二氧化钛分散在盐酸水溶液中，等电点为 3，当 pH<3 时，ζ 电位为正；当 pH>3 时，ζ 为负。通常，当 ζ >（1±30）mV 时，才能获得分散稳定效果。经 Al_2O_3 包膜处理后的纳米二氧化钛表面带有正电荷，而用 SiO_2 包膜处理的纳米二氧化钛带负电荷。经铝硅复合包膜的纳米二氧化钛，当 $Al_2O_3/SiO_2>1$ 时，带正电荷；当 $Al_2O_3/SiO_2<1$ 时，带负电荷。调整 Al_2O_3/SiO_2 的比例，可改变纳米二氧化钛在不同介质中的分散性。当纳米二氧化钛在树脂介质中，纳米二氧化钛颗粒表面的聚合物吸附层形成的空间位阻作用将成为主要的稳定因素。

对纳米 TiO_2 颗粒表面进行改性，目前国内外采用的方法主要是利用颗粒与表面活改剂的吸附连结来对其表面进行改性，或者是在 TiO_2 的前聚体氢氧化钛阶段进行处理。纳米 TiO_2 颗粒表面的改性手段，可分为物理改性和化学改性两类。下面，对工业中较广泛应用的纳米二氧化钛各种化学改性方法进行简单介绍。

1）水溶液沉积干燥法　此法常用于纳米二氧化钛的无机物包膜处理，即在纳米二氧化钛表面沉积一层金属氧化物或含水金属氧化物，以降低其化学活性，提高耐候性。通常的包膜厚度为 4~5 nm（40~50 Å），并在 150~160℃下干燥处理。Furlong 等人研究无定形 SiO_2 在金红石型纳米二氧化钛颗粒表面的沉积作用时指出，少量（约 0.4%~1.0%）SiO_2 可与纳米二氧化钛结合，且试样的等电点随包膜量的增加而降低。研究表明，Al_2O_3 包膜可增加纳米二氧化钛表面正电荷，并提高其亲油性。用 SiO_2 处理，可抑制 Al_2O_3 处理的效果，增加耐候性，而且可明显降低其吸油值。由致密 Al_2O_3 和水合氧化铝复合包膜的金红石型纳米二氧化钛，具有优良的抗氧化性、高光泽和优异的分散性。表 13.2-2 列出了部分常用的纳米二氧化钛无机包膜的类型、组成和用途。

2）表面活性剂法　根据纳米二氧化钛颗粒表面电荷的性质，可采用阳离子或阴离子型表面活性剂在其表面形成碳氢链向外伸展的包覆层，对其进行改性处理。例如，用水合氧化铝包覆的纳米二氧化钛，由于 Al_2O_3 的等电点较高，在中性水分散体系中该颗粒表面呈正电性，若在其中加入阴离子表面活性剂，尤其是能与颗子表面的 Al 形成不溶性盐的表面活性剂，可使纳米二氧化钛表面亲油化。此外，将纳米二氧化钛分散体与表面处理剂或其溶液的乳液混合，通过三种方式可对纳米二氧化钛表面进行亲油处理：

① 加入阴离子表面活性剂，使氢键破坏；
② 加入凝结剂，使表面电荷中和；
③ 加热脱除溶剂，使乳液破坏。

表 13.2-2　纳米二氧化钛的无机包膜的类型、组成和用途

类　型	用　途	组成/%			
		Al_2O_3	SiO_2	TiO_2	ZnO
$Al_2O_3\cdot ZnO$	高光泽、高耐候性	2~4			0.5~1
$Al_2O_3\cdot TiO_2$	高光泽、高耐候性	2~4			
$Al_2O_3\cdot SiO_2\cdot TiO_2$	通用	2~3	0.5~1	0.5~1	
Al_2O_3·高密度 SiO_2	高耐候性	2~3	3~7		
$Al_2O_3\cdot SiO_2$	中浓度乳液用	2~4	2~4		
	高浓度乳液用	2~4	5~8		

3）偶联剂法　利用钛或硅系列的偶联剂处理纳米二氧化钛和黏结剂组成的分散体系，不仅改善分散体系的分散性和稳定性，而且可提高纳米二氧化钛颜料的白度和遮盖力。

例如，硅烷可与纳米二氧化钛表面羟基迅速反应，在颗粒表面形成硅烷的单分子膜：

$$Ti—OH + X_nSiR_{4-n} \longrightarrow Ti—OSiR_{4-n} + HX$$

实验证明，在纳米二氧化钛表面上吸附两个三甲基硅烷基，就可将该表面转变为亲油表面。

4）微胶囊化改性法　由聚合物包膜处理纳米二氧化钛的方法可分为两类：一类是纳米二氧化钛表面吸附单体并使其发生聚合；另一类是将聚合物溶解在适当溶剂中，当纳米二氧化钛加入后聚合物逐渐被吸附在纳米二氧化钛颗粒表面，排除溶剂形成包膜。例如，用聚三乙二醇醚或聚四乙二醇醚处理包覆纳米二氧化钛，可改善其分散性和光学性质。采用 AB 嵌段型聚合物作为纳米二氧化钛的改性剂也能得到满意的效果。聚合物的 A 段是能强烈吸附而多点锚固在纳米二氧化钛表面，极性基团 B 段是低分子量亲油的共聚物，对涂料基料具有优异的相容性。这类嵌段聚合物可依据纳米二氧化钛表面性质和基料的性质选择不同的 A 段和 B 段，从而使 A 段通过物理或化学吸附锚固在纳米二氧化钛表面，而 B 段则包覆在纳米二氧化钛表面，形成溶剂阻碍层，有效阻碍颗粒因布朗运动相互碰撞而粘结与絮凝。

5）化学沉析改性法　利用等离子体的化学沉析和在常压或减压加热条件下将金属卤化物、烷氧化物等化学沉析在纳米二氧化钛表面，也能达到改性的目的。例如 Sntacesavia 利用金属氯化物气相处理纳米二氧化钛，在颗粒表面形成极为致密的包膜。化学沉析法可使纳米二氧化钛表面形成无定形的特殊薄膜层，可在表面产生光、电、磁等功能，在将纳米二氧化钛开发为功能材料方面具有特殊意义。

6）表面化学反应改性法　在纳米二氧化钛颗粒表面，除 OH^-、Ti^{4+} 和 O^{2-} 外，尚可利用表面的还原点、碱性或自由基的特征点进行表面反应，结果形成可以交换的离子。根据表面反应的原子和原子团的性质，可形成具有新的表面物性或化学反应性的材料。在这类表面改性的反应中，最常应用的是表面羟基的反应，如酯化、胺化、卤化和环氧化等反应。

醇与纳米二氧化钛表面羟基反应形成酯。实验结果表明，当直链醇的碳原子在 1～4 的范围时，它们在纳米二氧化钛表面的负载量基本恒定为 1.1～1.2 mmol/g TiO_2 中。若用 80%～90%的硫酸在 150～170℃处理 1～3 h，则纳米二氧化钛表面羟基数可成倍增加，表面酯化反应也易发生。但经高温烧结的纳米二氧化钛，表面羟基值下降，醇的负载量明显下降。经醇处理过的纳米二氧化钛，不仅表面亲油性明显增强，而且由于表面酸的强度和数量降低，有利于纳米二氧化钛－聚氯乙烯复合材料的稳定性。与醇相似，胺也可与纳米二氧化钛反应而用于表面改性。尤其采用 4 碳以上的直链烷基胺处理时，可有效地中和纳米二氧化钛表面的酸性点，呈现疏水亲油的特性。用三乙醇胺和羟烷乙胺的羟酸盐处理纳米二氧化钛时发现：NH2 基较 OH 基活泼，而优先于 OH 基与表面酸点反应。氨也具有与纳米二氧化钛表面反应的特性。当纳米二氧化钛在 NH_3 气中加热至 500～950℃时，形成一种可制成导电材料的均匀的产品。由于纳米二氧化钛表面的两性特征：

$$Ti^+ + OH^+ \longleftrightarrow Ti^+—OH^{\ominus} \longleftrightarrow TiO^- + H^+$$

各种酸也可对纳米二氧化钛进行表面改性。例如，醋酸、安息香酸和三氟乙酸的反应结果表明：酸性强度最弱的醋酸反应量最大；安息香酸的反应量略低于表面羟值，但使 TiO_2 表面具有很好的亲油效果。环氧化合物也易与纳米二氧化钛表面反应。

林安等人采用类酯化反应的方法对纳米 TiO_2 表面进行了化学改性。具体实施工艺为：在反应釜中加热高沸点醇和活性添加剂并控制在一定温度，逐渐加入纳米 TiO_2 并搅拌，反应一段时间后，抽滤、洗涤、干燥、分级，制得表面化学改性的纳米 TiO_2。其性能测试分析和应用研究表明，和常规 TiO_2 及未经改性的 TiO_2 比较，其改性 TiO_2 能显著提高涂料的耐盐雾性、抗冲击性、耐划痕性和柔韧性等。

除上述使纳米二氧化钛颗粒亲油化的表面处理反应外，随着水性涂料体系的发展，纳米二氧化钛颗粒水性化的表面处理研究也已广泛发展。除用硅酸、硅铝酸改性外，还可采用部分氟化的方法使其表面水性化。例如，当纳米二氧化钛颗粒用 HF、NH_4HF、NH_4HF_2 及 NaF 的各种稀溶液处理后，纳米二氧化钛颗粒因氟化而具有酸性。但继续氟化处理，该酸性下降，并使表面稳定，耐候性提高。对于包覆有 SiO_2 和 Al_2O_3 的纳米二氧化钛，可用 $CClF_3$ 气相连续处理，达到改性的目的。

目前，在颜料的实际应用中，已很少采用未经表面处理的纳米二氧化钛。几十年来，二氧化钛表面性质及改性的研究已促进了纳米二氧化钛的工业生产和广泛应用，无疑将为进一步开发纳米二氧化钛的特殊功能提供理论和实用依据。

另外，南京理工大学还采取了“冰醋酸清洗＋热处理”的途径对纳米 TiO_2 颗粒进行了表面改性。其具体方法是把一定量的纳米 TiO_2 放入冰醋酸中，在恒温水浴（40～50℃）中磁力搅拌 2～3 h，80℃左右烘干，然后在 500～900℃热处理。

4.2 纳米 SiO_2 颗粒的表面改性

1）表面活性剂法　通过直接吸附阳离子表面活性剂，可以使零电点 pH 值较低的 SiO_2 颗粒表面获得有机化改性。但是，阳离子表面活性剂价格昂贵，往往具有毒性，这是其主要缺点。一种较好的办法是采用某些无机阳离子（如 Ca^{2+} 或 Ba^{2+} 等）活化，使颗粒表面由负电荷转变为正电荷：

$$SiOH + Ca^{2+} \longleftrightarrow SiOCa^{2+} + H^+$$

然后再吸附阴离子表面活性剂即可获得亲油性 SiO_2。对 SiO_2 来说，Ba^{2+} 较 Ca^{2+} 的活化效果好；钙硅胶有机化改性时以十二烷基磺酸钠效果较好。

2）酯化反应法　酯化反应法对表面呈弱酸性的纳米 SiO_2 进行表面修饰很有效。其酯化反应基本过程是表面带有羟基的氧化硅颗粒与高沸点的醇发生反应，反应方程式为：

$$\diagdown\!\!—Si—OH + H—O—R \longrightarrow Si—O—R + H_2O$$

反应过程中硅氧键 Si—OH 开裂，Si 与烃氧基（RO）结合，完成纳米颗粒的表面酯化反应。

3）偶联剂法　无机纳米颗粒 SiO_2 表面能较高，与表面能较低的有机体的亲和性差，两者在相互混合时不能相容，导致界面上出现空隙。经偶联剂处理后，纳米 SiO_2 颗粒与有机物可以产生很好的相容性。

硅烷偶联剂（通式为 $RSiX_3$）是应用最广的偶联剂之一，其对表面具有羟基的无机纳米颗粒表面改性最有效。白炭黑的成分为 SiO_2，其表面覆盖着羟基。硅烷偶联剂的有机基团 R 应与聚合物分子有较强的亲和力或反应能力，水解基团 X 能够与无机纳米 SiO_2 颗粒表面进行反应，使之牢固结合在颗粒表面上。

若将白炭黑用于硅橡胶或非极性的天然橡胶中，为增加其与胶料的相容性，必须将白炭黑进行表面改性，若采用三



甲基氯硅烷处理，其反应过程为：

$$-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-OH + Cl-\overset{|}{\underset{|}{Si}}(CH_3)_3 \longrightarrow -\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-Si(CH_3)_3 + HCl\uparrow$$

即白炭黑表面的亲水性羟基转变为憎水性的三甲基硅氧基。应用甲基氯硅烷处理 SiO_2 的过程比较复杂。在无水条件下硅烷偶联剂上的氧直接与 SiO_2 颗粒表面的羟基反应。在有水条件下，它能很快水解并生成硅醇，此时可以自缩成聚合物，影响处理效果，因此甲基氯硅烷常在有机溶剂或干燥的气相中处理才有较好的效果。

4）表面接枝改性法　纳米 SiO_2 颗粒经甲基丙烯酸甲酯接枝改性后，在四氢呋喃液体中具有长期稳定的分散性，但在甲醇中在短时间内即全部沉降。这表明，接枝改性后并不是在任意溶剂中都有良好的长期分散稳定性，接枝的高分子必须与有机溶剂相容才能达到稳定分散的目的。

表面接枝改性方法可以充分发挥无机纳米颗粒与高分子各自的优点，实现优化设计，制备出具有新功能的纳米颗粒。其次，纳米颗粒经表面接枝改性后，可以大大提高它们在有机溶剂和高分子中的分散性，使得人们可以根据需要设计和制备纳米颗粒含量高、分布均匀的高分子复合材料。

4.3　纳米 $CaCO_3$ 颗粒的表面改性

（1）表面改性方法

目前，纳米 $CaCO_3$ 颗粒的表面改性方法主要有局部化学反应改性、表面包覆改性、胶囊化改性（微乳液改性）、高能表面改性等。

1）局部化学反应改性法　局部化学反应改性法是纳米 $CaCO_3$ 表面改性方法中目前研究和使用最广泛的一种方法。它主要分为干法改性和湿法改性两种工艺。干法是把纳米 $CaCO_3$ 颗粒放入改性机中，运行后再投入表面改性剂进行表面处理；湿法是直接把改性剂加入纳米 $CaCO_3$ 溶液中进行表面改性处理。干法简单易行，出料后可直接包装，易于运输，适合于偶联剂对纳米 $CaCO_3$ 的表面改性；湿法包覆效果好，适合于液相法制备纳米 $CaCO_3$ 的过程，但运输不便。

局部化学反应的改性剂主要有偶联剂、无机物、有机物等。

偶联剂对 $CaCO_3$ 进行表面改性是利用偶联剂分子一端的基团可以与 $CaCO_3$ 的表面发生反应形成化学键合，而偶联剂分子的另一端可以与有机高分子发生某种化学反应或机械缠绕，从而把两种性质差异大的材料紧密结合起来。钛酸酯偶联剂和 $CaCO_3$ 颗粒表面形成化学键（主要是 Ti 键 O 键）。经过钛酸酯偶联剂处理后，$CaCO_3$ 表面覆盖了一层分子膜，使 $CaCO_3$ 表面性质发生根本改变。铝酸酯偶联剂的表面处理机理和钛酸酯偶联剂基本类似，在 $CaCO_3$ 颗粒表面不可逆地形成化学键，故优于钛酸酯偶联剂。

纳米 $CaCO_3$ 表面改性常用的无机物改性剂为缩合磷酸（偏磷酸或焦磷酸）。它们可以在纳米 $CaCO_3$ 颗粒表面形成缩合磷酸钙包覆层，从而提高其耐酸性。

纳米 $CaCO_3$ 颗粒表面改性常用有机表面活性剂包括脂肪酸（盐）、木质素、阴/阳离子表面活性剂等。所用脂肪酸主要是含有羟基、氨基或巯基的脂肪族、芳香族或含芳烷基的脂肪酸（盐）。$CaCO_3$ 颗粒经脂肪酸（盐）表面处理后，利用有机酸（盐）的表面活性作用，与 $CaCO_3$ 颗粒表面的 Ca^{2+} 离子进行化学反应，使 $CaCO_3$ 颗粒的表面性能由亲水变为亲油。

2）表面包覆改性法　在制备纳米 $CaCO_3$ 的溶液中加入表面活性剂，纳米 $CaCO_3$ 生成的同时，表面活性剂包覆在其表面，形成均匀的纳米颗粒。此种方法可有效改善纳米 $CaCO_3$ 的分散性。一般采用的改性剂主要是无机粒子（如 SiO_2 和 TiO_2 等）。向纳米 $CaCO_3$ 粉体表面包覆 SiO_2 一般是采用湿法进行的：将纳米 $CaCO_3$ 浆液加热到 80～90℃，激烈搅拌下慢慢加入以 $SiO_2/CaCO_3$ 的质量比为 5%～8%的 Na_2SO_4 溶液，调节 pH 值为 8.5～9.5，保温陈化 2 h，使 SiO_2 包覆于 $CaCO_3$ 表面，洗涤过滤，110℃干燥至恒重，125 μm（120 目）过筛得包覆样品，包覆层厚度约为 24～34 μm。纳米 $CaCO_3$ 粉体表面包覆 SiO_2 的意义在于提高了其表面光滑度、白度、耐酸性等性质，并已在一定程度上具有纳米 SiO_2 的特性，扩大纳米 $CaCO_3$ 粉体的应用范围。

3）胶囊化改性法　胶囊化改性是在纳米 $CaCO_3$ 颗粒表面均匀地包上一层其他物质的膜以使其粒子表面特性发生改变。该方法首先是制备 W/O 型乳液，将碳酸钾水溶液与非离子型表面活性剂的 0.5%苯溶液，以体积比 3:7 的比例在试管或烧杯中混合，然后用分散机或混合机高速搅拌制备 W/O 型乳液；将浓度为 0.8 mol/L 的氯化钙水溶液在剧烈搅拌的情况下，用长颈漏斗向装有前面已制备好的碳酸钾-苯 W/O 型乳液中注入，持续搅拌 30 min 后，将生成的沉淀用离心分离机分离、过滤、甲醇洗涤、干燥，即得到胶囊化改性的纳米 $CaCO_3$ 颗粒。

4）高能表面改性法　高能表面改性包括高能射线（γ 射线、X 射线等）、等离子体处理几种方法。但该类方法成本高、改性效果不稳定、黏性不足、生产能力小，尚未能得到广泛应用。

高能射线改性就是将 $CaCO_3$ 粉体干燥后在电子加速器内用高能辐射，使其表面产生活性点，然后加入乙烯基单体，乙烯基单体与表面的活性点反应，在 $CaCO_3$ 颗粒表面形成一层有机包膜。等离子体化学反应主要是通过高速电子碰撞分子使之激发、离解、电离，并在非平衡状态下进行反应。

5）机械化学改性法　机械化学改性法对于较大颗粒的 $CaCO_3$ 比较有效。由于纳米 $CaCO_3$ 已经达到了一定的细度，再通过机械粉碎、研磨等方法，并不能取得很好的效果。但机械化学改性可增加纳米 $CaCO_3$ 表面的活性点和活性基团，增强与有机表面改性剂的作用，因此如能结合其他改性方法共同使用，进行复合表面改性和处理，也可有效改变纳米 $CaCO_3$ 的表面性质。

（2）改性剂的选择

用于与纳米 $CaCO_3$ 复合的聚合物主要有以下几种：聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚丙烯酸酯、聚氨酯、不饱和聚酯等。对于不同的聚合物体系由于组成聚合物本体的高分子结构不同，在极性、柔顺性、相容性等方面均有所不同，需要选用不同的改性剂对纳米 $CaCO_3$ 进行改性。同一种改性剂在不同的工艺下，改性效果也大不相同。在总结现有研究成果及资料报道信息的基础上，表 13.2-3 列出了纳米 $CaCO_3$ 颗粒常用的表面改性剂及其改性方法和效果。实际应用中，具体采用何种改性剂、采用什么改性工艺方法，必须结合具体应用体系进行试验考察。

4.4　其他纳米颗粒的表面改性

现在已在工业领域中获得应用的纳米颗粒种类很多，针对不同纳米颗粒材料所采用的表面改性方法及采用的表面改性剂也多种多样。除了前面介绍的几种纳米颗粒材料，表 13.2-4 列出了其他一些纳米颗粒进行表面改性时常用的表面改性剂及其改性工艺方法和实用效果。



表 13.2-3　纳米 $CaCO_3$ 颗粒常用的表面改性剂及其改性方法和效果

表面改性剂	改性工艺方法	改性效果	使用效果
脂肪酸	略	脂肪酸根 $RCOO^-$ 与 Ca^{2+} 形成的难溶盐在 $CaCO_3$ 颗粒表面成核并生长，把纳米 $CaCO_3$ 颗粒包覆起来，形成结合状态	表面改性的纳米 $CaCO_3$ 可以很好地提高 PP/SBS 体系的韧性，使其冲击强度在常温和低温下分别增加 42.58%和 112.5 %
硬脂酸	硬脂酸用量 2.5%，料浆浓度为 9%，改性温度为 90℃，改性时间为 40 min，搅拌速率为 2 500 r/min，烘干温度为 100℃	所得改性纳米 $CaCO_3$ 产品的活化指数达 0.94 以上，白度在 96% 以上；改性后的纳米 $CaCO_3$ 由亲水疏油性变成了亲油疏水性	—
脂肪酸盐	改性时间（30～40 min）、改性温度（40～50℃）和改性剂用量（3%～5%）。将改性剂有机酸加入到盛有 $CaCO_3$ 料浆的反应釜中，控制一定温度，搅拌一定时间后进行抽滤，并用乙醇洗涤，除去未反应的改性剂，干燥恒重，得纳米改性 $CaCO_3$	脂肪酸盐通过离子键形式吸附在 $CaCO_3$ 表面；改性前后 $CaCO_3$ 颗粒尺寸基本没有变化。改性后 $CaCO_3$ 表面有机膜使 $CaCO_3$ 呈亲油性，降低表面能使颗粒不易聚集	—
钛酸酯	—	钛酸酯偶联剂与 $CaCO_3$ 颗粒发生了化学键合	用此改性 $CaCO_3$ 填充丁丙橡胶，材料的拉伸强度由未改性时的 16.2 MPa 升到 18.8 MPa，伸长率由 550%上升到 610%
钛酸酯及多种助剂	—	使各种助剂互补不足，大大提高了它们的增塑、润滑、交联、分散等多种功能	改性 $CaCO_3$ 填充 PVC，可显著提高其弯曲强度、冲击强度、断裂伸长率，但拉伸强度略有下降
钛酸酯偶联剂 NDZ－101	—	—	明显改善 PE 塑料的冲击性能
聚合物型偶联剂 P403	—	—	显著改善 PE 塑料断裂伸长率和加工性能
磷酸酯	—	使烷基磷酸钙盐沉积在 $CaCO_3$ 表面，这样 $CaCO_3$ 表面由亲水性转变为亲油性，与 HDPE 的亲和性好	—
聚丙烯酸酯	用聚丙烯酸酯对纳米 $CaCO_3$ 进行包覆，并采用纳米复合 ACR 与 CPE 混合体系对 RPVC 进行填充	—	获得了比 CPE 和 ACR 各自单独使用更好的增强效果，特别是低温增韧和提高刚性方面具有较显著的结果

表 13.2-4　几种纳米颗粒的表面改性

纳米颗粒	表面改性剂	改性工艺及其参数	效　　果
$Mg(OH)_2$	硬脂酸锌	时间为 0.5 h，温度为 85℃，改性剂用量为 5%（质量分数）	与普通氢氧化镁和未改性纳米氢氧化镁粉体相比，提高了软质 PVC 体系的阻燃性能，同时降低了对体系机械力学性能的影响
Fe_3O_4	油酸钠	pH＝5，温度为 80℃，时间 30 min，表面活性剂用量 5%～10%	颗粒结构完善，粒径小，分散性好
	油酸，硬脂酸	将纳米颗粒反复清洗数次，加入到一定量的蒸馏水和氨水的混合液中加热搅拌至某一温度，缓缓加入一定量的油酸和硬脂酸，保温 40 min	分散性好



续表 13.2-4

纳米颗粒	表面改性剂	改性工艺及其参数	效　　果
ZnO	低聚丙烯酸钠	取10 mL质量浓度的3%低聚丙烯酸钠溶液加入玻璃瓶中，利用分析天平称取0.5 g的纳米氧化锌加入玻璃瓶中振荡均匀，将玻璃瓶口封住后放入超声波振荡器中振荡2 h	表面改性纳米氧化锌水分散性体系的稳定性比其他分散剂分散效果好得多，其水分散性体系的形貌为单包敷结构的珠链状纳米颗粒
	脂肪酸	将脂肪酸用溶剂稀释，加入纳米ZnO，高速搅拌分散，然后喷雾干燥，最后用气流粉碎便可得到改性的纳米颗粒	粒度均匀，分散性好，紫外吸收能力可与进口的纳米ZnO粉体相媲美。适用于化妆品、涂料、塑料和橡胶等的抗紫外线
ZrO_2	乙二酸或硬脂酸	称取一定量的ZrO_2粉体，悬浮于一定量3%的乙二酸、硬脂酸的1,3,5-三甲苯溶液中，边搅拌边加热至100℃，恒温1 h，然后趁热过滤，并用甲苯洗涤多次，最后在50℃的干燥箱中干燥	其粒度分布均匀，且分散性好，所得粉体进行了表面改性，使粉体表面由极性转变为非极性，同时表现出良好的流动性能
PTFE	烷基硼烷或烷基硼酸酯		改性后的纳米聚四氟乙烯应该具有良好的分散稳定性和摩擦学性能
金刚石		化学机械处理	通过改性，实现了纳米金刚石在水介质中的分散和稳定，采用不同的机械化学处理工艺，可以使得体系在酸性和碱性介质条件下均保持良好的分散
SiC	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	将纳米SiC粉体先用HF进行预处理（浸泡12 h），然后用蒸馏水洗，直至上层清液显弱酸性（pH = 6.0左右）处理后的纳米SiC用蒸馏水配成体积分数为0.2%的稀悬浮液，并用超声波分散开。配制HAc－NaAc的pH值缓冲液来控制SiC水悬浮液的pH值于某一适宜值后，将由$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$（分析纯）配成的相应浓度溶液缓慢加入并剧烈搅拌和超声波分散，这样就制备出$Al(OH)_3$包覆SiC的超微复合颗粒	涂覆后的SiC粒子表面性质被改变，其水悬浮液表现出类似Al_2O_3的胶体特性，并且其在水中的分散状况也得到改善。此外，涂覆后的SiC粒子，在1 000℃以下具有很强的抗氧化能力

编写：董世运（装甲兵工程学院）



第3章　纳米复合电刷镀技术

1　纳米复合电刷镀技术概述

纳米复合电刷镀技术利用电刷镀技术在装备维修中的技术优势，把具有特定性能的纳米颗粒加入电刷镀液中获得纳米颗粒弥散分布的复合电刷镀涂层，提高装备零件表面性能。它涉及电化学、材料学、纳米技术、机电一体化等多领域的理论和技术。

纳米复合电刷镀技术的基本原理与普通电刷镀技术相似。该技术采用一专用的直流电源设备，电源的正极接镀笔，作为刷镀时的阳极，电源的负极接工件，作为刷镀时的阴极。镀笔通常采用高纯细石墨块作阳极材料，石墨块外面包裹上棉花和耐磨的涤棉套。刷镀时使浸满复合镀液的镀笔以一定的相对运动速度在工件表面上移动，并保持适当的压力。在镀笔与工件接触的部位，复合镀液中的金属离子在电场力的作用下扩散到工件表面，并在工件表面获得电子被还原成金属原子，这些金属原子在工件表面沉积结晶，形成复合镀层的金属基质相；复合镀液中的纳米颗粒在电场力或在络合离子挟持等作用下，沉积到工件表面，成为复合镀层的颗粒增强相。纳米颗粒与金属发生共沉积，形成复合电刷镀层。随着电刷镀时间的增长，电刷镀层逐渐增厚。

纳米复合电刷镀技术既然是一种新兴的复合电刷镀技术，因此它具有普通电刷镀技术的一般特点，如：①采用便携式设备，便于到现场使用或进行野外抢修；②镀笔可以根据需要制成各种形状，以适应工件的表面形状；③设备用电量、用水量较少；④镀液中金属离子浓度高，且贮存方便，操作安全；⑤刷镀时镀笔与工件保持一定的相对运动速度，可以采用大电流密度进行镀覆，其镀层的形成是一个断续结晶过程。

纳米复合电刷镀技术又具有不同于普通电刷镀技术的独特特点，这主要表现在电刷镀液、镀层组织和性能等方面。

1）纳米复合电刷镀镀液中含有纳米尺度的不溶性固体颗粒，纳米颗粒的存在并不显著影响镀液的性质（酸碱性、导电性、耗电性等）和沉积性能（镀层沉积速度、镀覆面积等）。

2）纳米复合电刷镀技术获得的复合刷镀层组织更致密、晶粒更细小，复合刷镀层显微组织特点为纳米颗粒弥散分布在金属基相中，基相组织主要由微纳米晶构成。

3）纳米复合刷镀层的耐磨性能、高温性能等综合性能优于同种金属镀层，纳米复合刷镀层的工作温度更高。

4）根据加入的纳米颗粒材料体系的不同，可以采用普通镀液体系获得具有耐蚀、润滑减摩、耐磨等多种性能的复合涂层以及功能涂层。

5）在同一基质金属的纳米复合镀层中，纳米不溶性固体颗粒的成分、尺寸、含量、纯度等，对纳米复合镀层性能有不同程度的影响，优化这些影响因素可以获得性能/价格比最佳的纳米复合镀层。这也是获得含纳米结构的金属陶瓷材料的有效途径。

6）纳米复合镀技术的关键是制备纳米复合镀溶液。不同材料的纳米复合镀溶液，有不尽相同的纳米复合镀工艺，可获得不同性能的纳米复合镀层。

2　纳米复合电刷镀溶液

2.1　对纳米复合电刷镀溶液的要求

纳米复合电刷镀溶液应以普通常用电刷镀溶液为基液，与纳米不溶性固体颗粒、表面活性剂、分散剂等材料复配而成，对其具体要求如下。

1）溶液中要富含纳米不溶性固体颗粒，其添加比例可达20～50 g/L，纳米不溶性固体颗粒的直径通常在30～80 nm。

2）纳米不溶性固体颗粒在溶液中能均匀悬浮，溶液长时间搁置后，纳米不溶性固体颗粒不团聚、不沉淀。

3）溶液具有良好的理化性能。使用普通的复合镀工艺及工艺装备，就能完成纳米复合镀，对操作者不增加更多的技术要求。

4）纳米不溶性固体颗粒容易与溶液中的金属离子共沉积，沉积速度不低于普通复合镀。纳米不溶性固体颗粒能在镀层中均匀弥散，不能出现因添加纳米不溶性固体颗粒造成镀层性能下降的情况，也不能出现因添加纳米不溶性固体颗粒影响镀层厚度的情况。

5）溶液无毒、无腐蚀、不燃烧、不爆炸，只要不污染，就可反复使用。

6）溶液配制成本不宜高，以获得性价比高、宜于推广应用的效果。

2.2　纳米不溶性固体颗粒的选择原则

1）纳米不溶性固体颗粒的尺寸通常在30～80 nm范围内为宜，有利于在溶液中悬浮，有利于与金属原子共沉积，有利于在镀层中弥散分布，有利于发挥镀层材料中纳米颗粒的独特作用。

2）纳米不溶性固体颗粒材料化学稳定性好，不与镀液发生化学反应，如不被镀液腐蚀、溶解，或生成其他物质。

3）纳米不溶性固体颗粒易于清洗、改性，在复合过程中，易于打破团聚。

4）纳米不溶性固体颗粒材料具有优良的理化性能、力学性能、摩擦学性能，如高硬度或高耐磨性、低摩擦系数、耐高温、耐高寒、与基体金属膨胀系数相宜等。

5）纳米不溶性固体颗粒材料成分纯度要高。颗粒直径要均匀，颗粒直径分布概率应大于80%。

6）纳米不溶性固体颗粒材料来源广泛，成本不高，便于推广应用。

2.3　纳米复合电刷镀溶液的配制工艺

纳米复合电刷镀溶液的配制工艺过程如图13.3-1所示。首先应当根据对镀层材料的要求，选择基质镀液，然后对镀液的理化性能进行调整。同时根据对镀层性能的要求，选择纳米不溶性固体颗粒的种类、尺寸、性能，并对其进行预处理。然后将经过预处理的纳米不溶性固体颗粒，按一定比例，加入到基质镀液中并进行充分的复合处理，使其保持规定的纳米尺寸，并在镀液中均匀悬浮。最后对镀液进行性能检测，获得合格的纳米复合镀溶液。

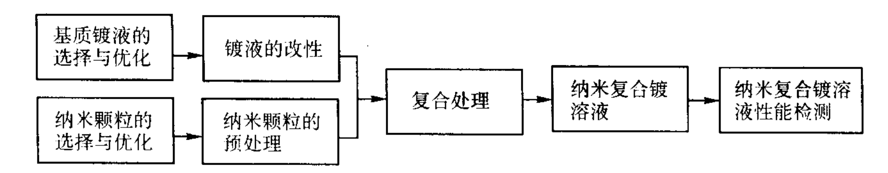


图 13.3-1　纳米复合镀溶液配制工艺过程

2.4　纳米复合电刷镀溶液的特点

1）溶液中纳米不溶性固体颗粒含量高，能均匀悬浮在溶液中，长时间不团聚、不沉淀。

2）仍保持普通电刷镀溶液的优点，无毒性（不含各类氰化物）、无腐蚀、不燃烧、不爆炸，便于操作者使用，便于携带。

3）镀积速度快，容易实现纳米不溶性固体颗粒与溶液中的金属离子共沉积，形成弥散分布的金属基复合镀层。

4）不需增添或更换新工艺装备，使用普通复合镀工艺装备，使用纳米复合镀溶液，即可获得性能优异的纳米复合镀层。

5）复合镀过程中，无需调整溶液金属离子浓度和纳米颗粒含量，当溶液消耗一定量后，只需适量加入新溶液即可继续使用。

6）纳米复合镀溶液性价比高，由纳米复合镀层性能提升获得的效益远远大于溶液因添加纳米颗粒而提升的成本。由纳米复合镀层性能提升而解决的关键技术问题或拓宽应用领域带来的效益，更无法用简单的性价比来衡量。

2.5　纳米复合电刷镀溶液的性能

（1）常温下的特性

纳米复合电刷溶镀液一般在室温下保存、在室温下初始使用，因此了解镀液在室温下的性能参数十分重要。表13.3-1给出了几种常用纳米复合电刷镀溶液在室温下的性能。

表 13.3-1　几种常用纳米复合电刷镀溶液与普通电刷镀溶液的室温性能

溶液种类		密度/g·cm^{-3}	pH值	电导率/Ω·cm
普通	快镍	1.170	7.51	92.275
纳米复合电刷镀溶液	n－Al_2O_3/Ni	1.172	7.46	95.731
	n－ZrO_2/Ni	1.171	7.56	87.322
	n－TiO_2/Ni	1.171	7.53	88.934
	n－SiO_2/Ni	1.171	7.47	93.773

（2）纳米颗粒复合电刷镀镀液特性与温度的关系

纳米复合镀溶液中含有大量正离子、酸根离子等，溶液性能与其离子活动特性相关，因此与温度密切相关。

图13.3-2为几种镍基纳米复合电刷镀溶液pH值与温度的关系曲线。可以看出，加入不同的纳米不溶性固体颗粒材料对电刷镀溶液pH值影响不大，但是随着温度升高，复合电刷镀溶液pH值呈线性明显下降。这是因为镀液主盐是强酸弱碱盐 $NiSO_4$，随温度升高，镍盐水解度增大，H^+ 浓度增大，pH值减小。

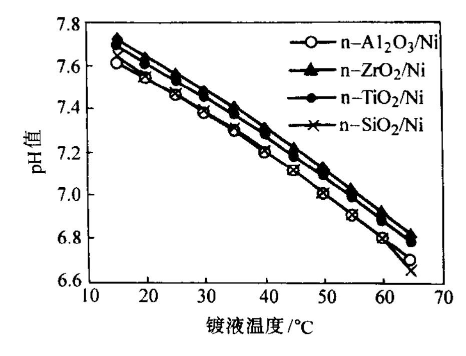


图 13.3-2　几种纳米复合电刷镀液 pH 值与温度的关系

图13.3-3为几种镍基纳米复合电刷镀溶液电导率随温度变化的关系曲线。可以看出，随温度升高，纳米复合电刷镀溶液的电导率呈直线规律增大，但其变化量很小。

（3）刷镀过程中纳米颗粒复合电刷镀液的特性变化

在实际电刷镀中，随电刷镀过程的进行，纳米复合电刷镀溶液中金属离子和纳米颗粒不断消耗，电刷镀溶液温度也不断升高，这些因素的变化引起纳米复合电刷镀溶液性能发生变化。图13.3-4给出了几种镍基纳米复合电刷镀溶液体系的pH值和电导率与电刷镀时间的关系（分别见图13.3-4a和图13.3-4b）。它反映出在电刷镀过程中，随电刷镀时间的增长复合镀溶液的pH值减小而电导率增大，但其变化量很小。

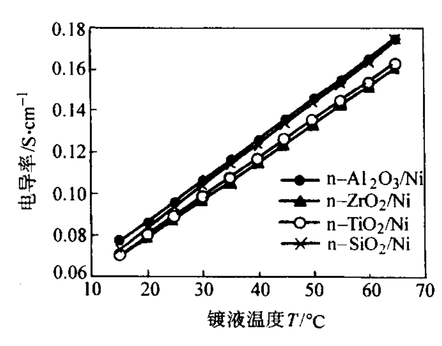


图 13.3-3　几种纳米复合电刷镀液电导率与温度的关系曲线

2.6　常用纳米复合电刷镀溶液体系

常用的纳米复合电刷镀溶液的基质镀液主要包括镍系、铜系、铁系、钴系等单金属电刷镀溶液及镍钴、镍钨、镍铁、镍磷、镍铁钴、镍铁钨、镍钴磷等二元或三元合金电刷镀溶液。

所加入的纳米不溶性固体颗粒可以是单质金属或非金属元素，如纳米铜、石墨、纳米碳管、纳米金刚石等，也可以是无机化合物，如金属的氧化物（n-SiO_2、n-Al_2O_3、n-TiO_2、n-ZrO_2）、碳化物（n-TiC、n-SiC、n-WC）、氮化物（n-BN、n-TiN）、硼化物（n-TiB_2）、硫化物（n-MoS_2、n-FeS）等，还可以是有机化合物，如聚氯乙烯、聚四氟乙烯、尼龙粉等。表

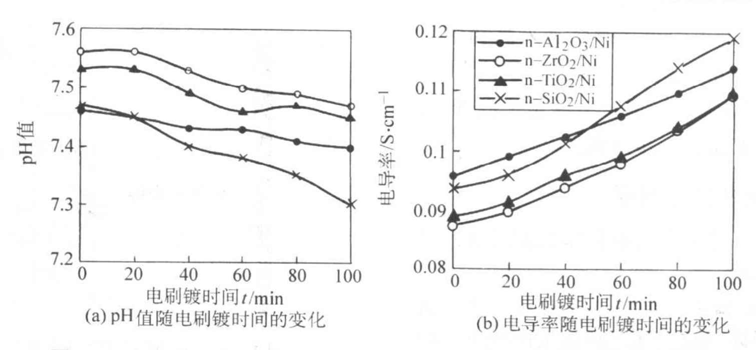


图 13.3-4　几种纳米复合电刷镀液 pH 值和电导率与电刷镀时间的变化关系

13.3-2 列出了一些纳米复合电刷镀溶液体系。

纳米不溶性固体颗粒的选择主要是根据复合镀层的用途、镀液的种类、电刷镀工艺来选择其种类、粒度和加入量。

表 13.3-2　纳米复合电刷镀溶液体系

基质金属	纳米不溶性固体颗粒
Ni、Ni 基合金	Cu、Al_2O_3、TiO_2、ZrO_2、ThO_2、SiO_2、SiC、B_4C、Cr_3C_2、TiC、WC、BN、MoS_2、金刚石、PTFE（聚四氟乙烯）
Cu	Al_2O_3、TiO_2、ZrO_2、SiO_2、SiC、ZrC、WC、BN、Cr_2O_3、PTFE
Fe	Cu、Al_2O_3、SiC、B_4C、ZrO_2、WC、PTFE
Co	Al_2O_3、SiC、Cr_3C_2、WC、TaC、ZrB_2、BN、Cr_3B_2、PTFE

3　纳米复合电刷镀层的组织与成形机理

3.1　纳米复合电刷镀层的组织

使用纳米复合镀技术制备的纳米复合镀层，其表面形貌、组织和性能与基质镀液、加入的纳米不溶性固体颗粒直径以及电刷镀工艺参数的选择有关。

下面以 n-Al_2O_3/Ni 纳米复合电刷镀层为例，介绍纳米复合电刷镀层的表面形貌和组织特征。

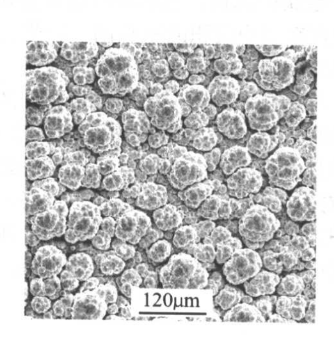
（1）纳米复合电刷镀层的表面形貌

与金属电刷镀层组织相比较，纳米复合电刷镀层组织更加细小、致密，其镀层表面粗糙度小。图 13.3-5 为扫描电镜（SEM）观察的快镍电刷镀层和两种纳米复合电刷镀层的表面形貌。其中，图 a 为快镍电刷镀层，图 b 和图 c 分别为镀液中纳米不溶性固体颗粒含量为 10 g/L 和 30 g/L 的 n-Al_2O_3/Ni 复合镀层。可以看出，快镍电刷镀层表面形貌为菜花状，n-Al_2O_3/Ni 复合电刷镀层比快镍电刷镀层的表面颗粒细小，表面更光洁。比较图 b 和图 c 可以看出，n-Al_2O_3/Ni 复合电刷镀层的组织随着镀液中纳米不溶性固体颗粒含量增大而变得更加细小、致密。

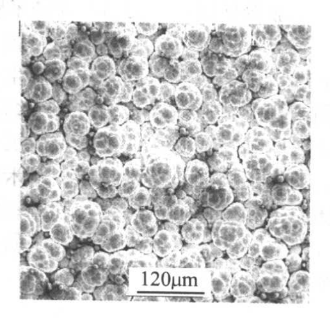
（2）纳米复合电刷镀层的断面形貌

图 13.3-6 是纳米复合电刷镀层的横断面结构。该图是在 20 钢表面先电刷镀特镍打底层，再电刷镀 n-Al_2O_3/Ni 复合镀层后，所观察到的镀层的横断面形貌。由图 13.3-6 可见，纳米复合电刷镀层与特镍打底层间基本不存在裂纹和孔隙等缺陷，整个纳米复合电刷镀层与基体金属表面不仅结合很好，而且甚至基体金属表面的初始凹坑、沟槽、裂纹等缺陷处也被电刷镀层填满，形成了良好的镶嵌，提高了镀层与基体的结合强度。

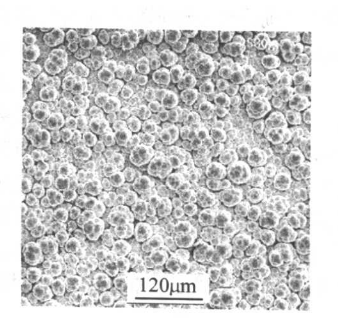
（3）纳米复合电刷镀层组织的结构特征



(a) 快镍电刷镀层表面形貌



(b) n-Al_2O_3/Ni复合电刷镀层表面形貌(镀液中含n-Al_2O_3 10g/L)



(c) n-Al_2O_3/Ni复合电刷镀层表面形貌(镀液中含n-Al_2O_3 30g/L)

图 13.3-5　镀层的表面形貌

由 n-Al_2O_3/Ni 复合电刷镀层的微观组织分析发现，其镀层由基质 Ni 金属和大量弥散分布的 n-Al_2O_3 颗粒构成。图 13.3-7 为镀液中纳米颗粒含量为 20 g/L 的 n-Al_2O_3/Ni 复合电刷镀层的透射电镜（TEM）照片，其中图 a 和图 b 为透射电镜明场像，图 c 为图 b 中 A 区域的选区电子衍射花样。图 13.3-7a 和 b 中白色箭头所指颗粒及其他灰色颗粒状物为 n-Al_2O_3 颗粒，可以看出，在基质 Ni 中 n-Al_2O_3 颗粒均匀弥散分布，并且 n-Al_2O_3 颗粒与基质 Ni 之间结合紧密，界面处不存在明显缺陷。图 c 为非晶电子衍射花样，这可以说明，n-Al_2O_3/Ni 复合电刷镀层中还含有一些非晶态的镍。

$n\text{-}Al_2O_3/Ni$复合电刷镀层的组织由微晶、纳米晶和非晶组成。其中微晶Ni为基质相，$n\text{-}Al_2O_3$颗粒为弥散相，$n\text{-}Al_2O_3$颗粒在基质Ni中弥散分布，同时含有一定量的Ni纳米晶和非晶，其量化的比例有待进一步研究。

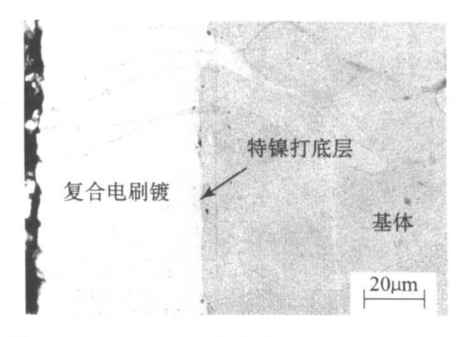
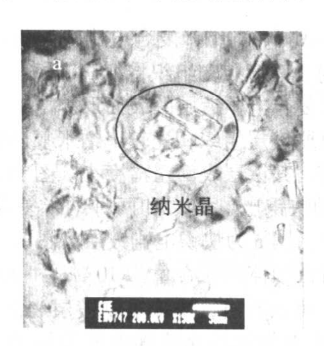


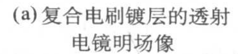
图 13.3-6　$n\text{-}Al_2O_3/Ni$复合电刷镀层的横断面结构

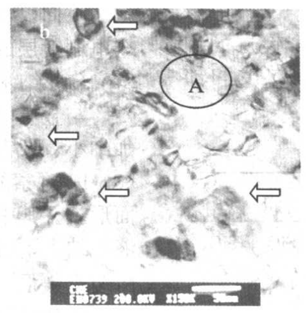
3.2　纳米复合电刷镀层的成形机理

纳米复合镀层的形成是一个复杂的电化学沉积过程，其机理可以归纳为几个主要步骤。

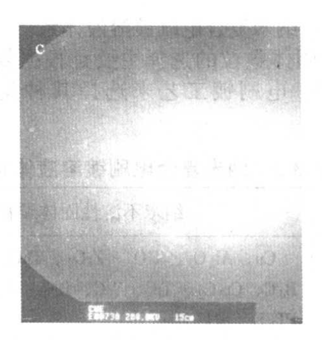
1）纳米复合镀液中的金属正离子到达阴极（工件）表面，镀液中的纳米不溶性固体颗粒也随之到达工件表面，在双电层（电场力）的作用下，水化的金属离子一方面要失去水化膜，另一方面向阴极表面迁移，失水后的金属离子中空闲价电子的能级得到提高，并与阴极表面上电子的能级接近，创造了电子转移的必要条件。纳米不溶性固体颗粒在范德华力的作用下也进一步靠近表面。




(a) 复合电刷镀层的透射电镜明场像



(b) 复合电刷镀层的透射电镜明场像



(c) A区电子衍射花样

图 13.3-7　纳米颗粒在$n-Al_2O_3/Ni$复合电刷镀层的分布

2）金属水化离子在阴极放电（获得电子），被还原成吸附原子，实质上是电子在阴极上与金属离子间的跃迁，完成了电子从阴极界面向电解液界面的转移，使脱水的离子获得电子形成失水的吸附原子。吸附原子还与纳米不溶性固体颗粒互相吸附、镶嵌、堆积，形成结晶。

3）金属吸附原子与最靠近基体金属晶格上的原子发生置换，即镀层金属晶格上的原子跃迁到基体金属晶格上，基体金属晶格上的原子跃迁到镀层金属的晶格上，形成置换固溶体，置换现象只发生在镀层与基体的界面上。

4）形成置换固溶体的必要条件是镀层金属与基体金属的晶格类型一致或有相同的晶面，晶格常数相同或相近，原子半径相近，便于跃迁置换，镀层金属与基体金属原子互相置换的越多，镀层与基体金属的结合强度越高。纳米不溶性固体颗粒弥散分布在镀层基质中，它对镀层金属原子和基体金属原子只有吸附作用，而不能发生置换。

5）随着纳米复合镀过程的进行，镀液中的金属正离子不断在阴极（工件）表面上被还原，纳米不溶性固体颗粒不断被镶嵌在镀层中，纳米复合镀层不断加厚，最终形成一定厚度、与基体结合强度较高、纳米不溶性固体颗粒弥散分布的纳米复合镀层。

在纳米复合电刷镀过程中，由于刷镀笔与工件要保持一定的相对运动速度，因而纳米复合电刷镀溶液中的金属正离子，仅在刷镀笔（阳极）与工件（阴极）接触的部位被还原。当刷镀笔移开时，这里的还原过程即终止，只有当刷镀笔重新移回到这里时，这里的金属正离子还原过程才继续进行。因此，纳米复合电刷镀镀层是断续结晶形成的。在这一过程中，随着基质金属的沉积，纳米颗粒也发生共沉积。图13.3-8为纳米颗粒在镀层中沉积的示意图。首先，在刷镀的起始阶段，图a基质金属在基体表面沉积，随后，图b沉积的基质金属生长，纳米颗粒和基质金属共沉积，随着刷镀过程的进行，纳米颗粒可以作为基质金属沉积或结晶的衬底，促进镀层的沉积形核，逐渐地，图c基质金属包裹和覆盖纳米颗粒，纳米颗粒完成在刷镀层中的沉积，最终，随着刷镀层生长和刷镀液中大量纳米颗粒不断沉积，图d即得到了纳米颗粒在基质金属中弥散分布的纳米复合刷镀层。

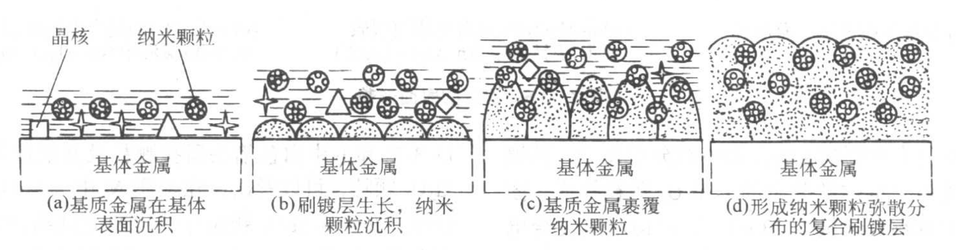


图 13.3-8　纳米电刷镀复合涂层的生长过程物理模型



这种镀层具有超细晶结构，高密度位错，大量的孪晶和其他晶体缺陷。纳米不溶性固体颗粒的弥散镶嵌起到了强化镀层的作用。

3.3 纳米复合镀层的性能

纳米复合电刷镀层中由于存在大量的硬质纳米颗粒，且组织细小致密，因此其硬度、耐磨性、抗疲劳性能、耐高温性能等均比相应的金属电刷镀层好。下面对纳米复合电刷镀层的硬度、结合强度、耐磨性、抗疲劳性能、耐高温性能进行简单的介绍。

(1) 硬度

硬质纳米颗粒的加入可以显著提高电刷镀层的硬度，且复合镀层的硬度随镀液中加入纳米颗粒量的增加而增高，复合镀层的硬度存在极大值。图 13.3-9 为 n-Al_2O_3/Ni 复合电刷镀层显微硬度随镀液中的纳米颗粒含量变化的曲线。可以看出，在镀液中 n-Al_2O_3 颗粒含量为 30 g/L 时，n-Al_2O_3/Ni 复合电刷镀层的显微硬度达到极大值，约为快镍电刷镀层的 1.5 倍。表 13.3-3 给出了纳米颗粒含量优化条件下几种镍基纳米复合电刷镀层的硬度。

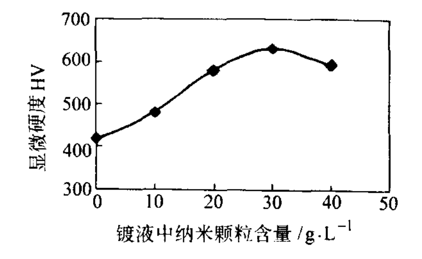


图 13.3-9 镀层显微硬度与镀液中纳米颗粒含量关系

表 13.3-3 几种镍基纳米复合电刷镀层的硬度

镀层体系	n-Al_2O_3/Ni	n-TiO_2/Ni	n-SiO_2/Ni	n-ZrO_2/Ni	n-SiC/Ni	n-Dia/Ni
硬度 HV	660 ~ 700	580 ~ 640	650 ~ 690	630 ~ 680	600 ~ 640	610 ~ 650

(2) 结合强度

为了提高电刷镀层的结合强度，在电刷镀工作镀层前一般均需制备打底层。在纳米复合电刷镀技术中，也必须制备打底层。同时，试验测得，纳米复合电刷镀层的结合强度大于普通金属电刷镀层。图 13.3-10 是采用冲击法测得的几种电刷镀层的临界载荷。临界载荷越大，说明电刷镀层的结合强度越高。由图 13.3-10 可以看出：未打底层的电刷镀层结合强度低；经打底后，电刷镀层的结合强度大幅度提高；复合电刷镀层的结合强度明显大于普通电刷镀层；复合电刷镀层的结合强度还与加入的纳米颗粒种类有关，n-SiC/Ni 复合电刷镀层的结合强度大于 n-Al_2O_3/Ni 纳米复合电刷镀层。

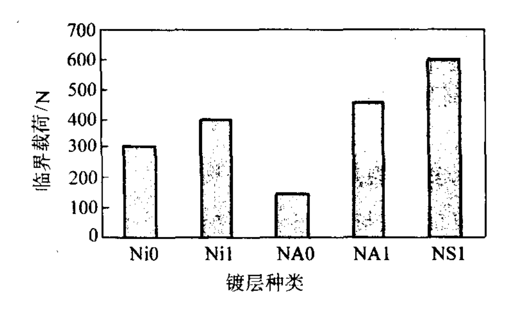


图 13.3-10 冲击法测试的不同电刷镀层的临界载荷

Ni0 和 Ni1：未经和经过特镍打底的快镍镀层；NA0 和 NA1：未经特殊镍和经过特镍打底的 n-Al_2O_3/Ni 纳米复合镀层；NS1：特镍打底的 n-SiC/Ni 纳米复合镀层

(3) 耐磨性

纳米复合电刷镀层的耐磨性能是影响复合镀层实用性的重要因素。复合电刷镀层的耐磨性除与电刷镀工艺参数（电压、电流、温度、相对运动速度等）和基质镀液种类有关外，还与所加入纳米颗粒种类及其含量等因素有关。

图 13.3-11 为 n-Al_2O_3/ Ni 复合电刷镀层的磨损失重与镀液中纳米颗粒含量的关系。磨损失重越小，电刷镀层的耐磨性越好。由图 13.3-11 可以看出，由于纳米颗粒的加入，复合电刷镀层的耐磨性明显优于快镍刷镀层。在镀液中 n-Al_2O_3颗粒含量为 20 g/L 时，n-Al_2O_3/ Ni 复合电刷镀层的耐磨性最好，比快镍电刷镀层提高约 1.5 倍。以快镍电刷镀层的相对耐磨性为 1，表 13.3-4 给出了几种镍基纳米复合电刷镀层的相对耐磨性。

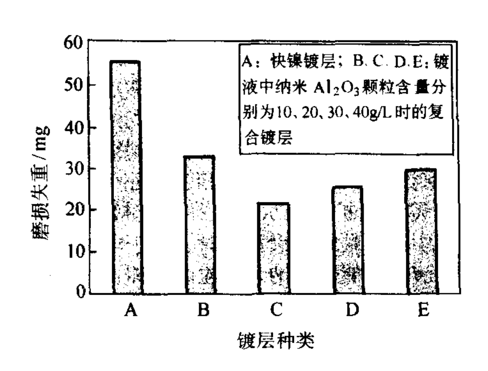


图 13.3-11 磨损失重与镀液中纳米颗粒含量的关系

表 13.3-4 几种镍基纳米复合电刷镀层的相对耐磨性

镀层体	快 镍	n-Al_2O_3/Ni	n-TiO_2/Ni	n-SiO_2/Ni	n-ZrO_2/Ni	n-SiC/Ni	n-Dia/Ni
相对耐磨性	1	2.2 ~ 2.5	1.9 ~ 2.2	2.0 ~ 2.4	1.5 ~ 2.0	1.6 ~ 2.0	1.4 ~ 1.8

注：以快镍电刷镀层的相对耐磨性为 1.0。

(4) 纳米复合电刷镀层的抗接触疲劳性能

电刷镀层的抗接触疲劳性能是指其在循环载荷作用下抵抗破坏的能力。它与电刷镀层的硬度、结合强度、内聚强度、应力状态均有密切关系。纳米复合刷镀层的抗接触疲劳强度直接受电刷镀工艺参数（电压、电流、温度、相对运动速度等）、基质镀液种类和纳米颗粒种类及含量等因素的影响。图 13.3-12 为 n-Al_2O_3/Ni 复合电刷镀层的抗接触疲劳特征寿命（载荷 3 000 MPa）与镀液中纳米颗粒含量的关系。纳米颗粒含量为 0 g/L 的电刷镀层是普通快镍镀层。抗接触疲劳特征寿命越长，说明镀层的抗接触疲劳性能越好。可以看出，普通快镍电刷镀层的抗接触疲劳性能较差，其抗接触疲劳特征寿命仅为 10^5 周次，n-Al_2O_3/Ni 复合电刷镀层的抗接触疲劳特征寿命可达 10^6 周次；在 n-Al_2O_3 纳米颗粒含量为 20 g/L 时，n-Al_2O_3/Ni 复合电刷镀层的抗接触疲劳性能最



好，其抗接触疲劳特征寿命可达到 2×10^6 周次。但是此后，随着纳米颗粒含量的增加，其抗接触疲劳性能急剧下降。表13.3-5为多次试验测试得到的几种镍基纳米复合电刷镀层在不同试验载荷条件下的抗接触疲劳特征寿命。结果表明：纳米复合电刷镀层的抗接触疲劳性能与加入的纳米颗粒材料种类有关；随试验载荷增大，纳米复合电刷镀层的抗接触疲劳寿命缩短。

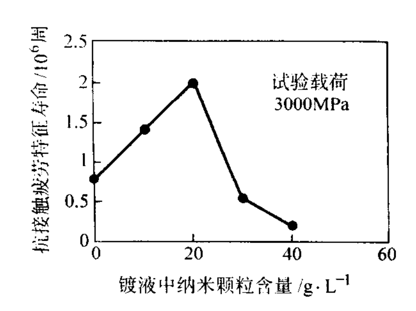


图 13.3-12 n－Al_2O_3/Ni 复合电刷镀层的抗接触疲劳性能

表 13.3-5 几种纳米复合电刷镀层的抗接触疲劳特征寿命 10^6 周

刷镀层体系	3 000 MPa 试验载荷	4 000 MPa 试验载荷
快镍	1.20	0.92
n-Al_2O_3/Ni	1.98	1.20
n-SiO_2/Ni	1.48	1.34
n-TiO_2/Ni	1.47	0.94
n-ZrO_2/Ni①	1.55	—

① 镀液中纳米颗粒含量为 20 g/L。

一定种类、一定含量的纳米颗粒能有效提高纳米复合电刷镀层的抗接触疲劳性能。纳米颗粒对复合电刷镀层抗接触疲劳性能的影响可能存在如下机制：①纳米颗粒的存在使得复合电刷镀层金属组织更加细小致密，其中存在大量晶界，对镀层起到晶界强化作用；②复合电刷镀层中弥散分布着大量纳米颗粒硬质点，对复合电刷镀层起到弥散强化作用。在接触疲劳循环载荷作用下，纳米复合电刷镀层中产生疲劳裂纹，镀层金属中的大量细小晶界和弥散分布的纳米颗粒能有效阻碍疲劳裂纹的扩展，从而提高其抗接触疲劳性能。但是，当镀液中纳米颗粒含量很高时，由于电刷镀液分散能力的限制，镀液中可能存在纳米颗粒团聚体，这些团聚的纳米颗粒沉积在复合电刷镀层中很可能引发初始微裂纹，从而导致复合电刷镀层性能下降。有关这些机理的推断，尚无足够的实验证据，需进一步深入研究分析。

(5) 抗高温性能

复合电刷镀层中的纳米颗粒可以有效阻碍涂层中的位错运动和微裂纹扩展，因此可在一定程度上对涂层所受载荷起到支撑作用，这直接表现为其高温硬度和高温耐磨性等性能的提高。

图13.3-13给出了几种电刷镀层的硬度与温度的关系。图中曲线表明，n-Al_2O_3/Ni、n-SiC/Ni 和 n-Dia/Ni（金刚石）3种复合电刷镀层的硬度在各个温度下均高于快镍电刷镀层；快镍电刷镀层的硬度在高于200℃后即快速降低，当温度达250℃时，其硬度仅为300 HV左右；几种复合电刷镀层的硬度直到温度达400℃时才表现出下降趋势，在500℃时，n-Al_2O_3/Ni 复合电刷镀层的硬度仍高达450 HV左右。

图13.3-14分别给出了快镍电刷镀层和几种纳米复合电刷镀层在相同的微动磨损试验条件下磨痕深度随温度的变化曲线。图13.3-14表明在相同温度下，纳米复合电刷镀层的磨痕深度小于快镍电刷镀层的磨痕深度。这说明，由于纳米颗粒的加入，提高了纳米复合电刷镀层的高温耐磨性能。400℃时的复合电刷镀层的磨痕深度小于室温和200℃时的磨痕深度，这是由于复合电刷镀层在400℃条件下发生了再强化现象。同时，复合电刷镀层的高温耐磨性能与所用纳米颗粒种类有关。添加不同纳米颗粒的几种复合电刷镀层的耐磨性能由高到底的顺序排列为：n-Al_2O_3/Ni、n-SiC/Ni 和 n-Dia/Ni（金刚石）。

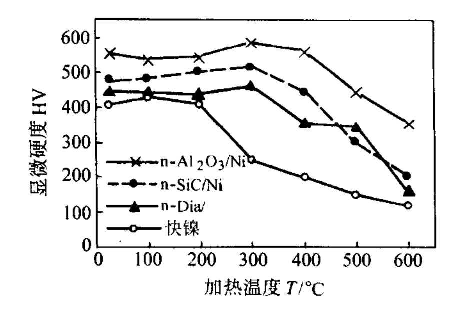


图 13.3-13 电刷镀镀层硬度与温度关系

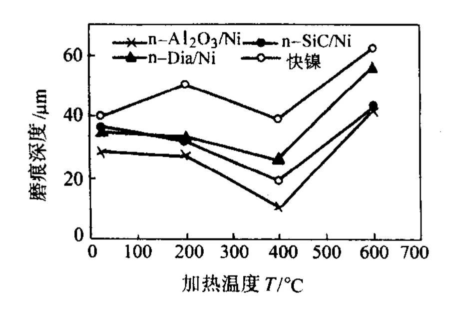


图 13.3-14 电刷镀镀层磨痕深度与温度的变化曲线

一般地，金属电刷镀层只适宜在常温下应用。而纳米复合电刷镀层尤其是纳米 n-Al_2O_3/Ni 复合电刷镀层在400℃时仍具有较高硬度和良好的耐磨性，可以在400℃条件下工作。

3.4 纳米复合镀层的结合机理

纳米复合镀层与基体金属的结合是一个复杂的动力学过程，现在还无法完整地说清其结合机理，但就其界面的结合形式，可分述如下。

(1) 机械镶嵌产生的结合

利用基体金属表面粗糙度而造成的镶嵌作用来实现镀层金属与基体金属的结合，称为机械镶嵌作用产生的结合，简称机械结合，主要如下。

1）基体金属表面加工痕迹造成的机械镶嵌　基体金属由于机械加工过程或其他原因形成许多较小间距和微小峰谷的微观凹凸不平（零件表面粗糙度），这些起伏不平的痕迹使镀层的整体能够较稳固地卡夹其间，起到一种镶嵌作用。

2）活化工序刻蚀后的微坑产生的机械镶嵌　活化工序实质上是一种电化学刻蚀过程，从微观上看，刻蚀后的基体金属表面会产生许多均匀分布的小坑。这些坑，特别是外表小里面大的坑，在电刷镀时，由于镀液的分散能力和均镀能力可以把这些微坑都填补起来，把镀层整体十分牢固地镶嵌在基体金属表面上。

(2) 物理接触产生的结合

物理接触是作用物质间有互相接触而产生电子相互交换过程，这是任何化学、电化学反应的必要条件，同时在物理接触的过程中，化学变化或物理变化也会对接触结果产生影响。由物理接触直接产生的结合称为物理结合，主要是范德



华力和镀层与基体金属间原子（或分子）的扩散。

范德华力普遍存在于各种分子之间，是分子与分子之间十分接近时具有的相互作用力。当分子之间距离为 0.1 nm 时表现为斥力，其后随距离的增加大约在 5 nm 时表现为引力。当大于 10 nm 后可忽略不计。当镀层金属经过电化学反应沉积在基体金属表面时，两种金属物质外层电子的相互变换就开始发生，范德华力就出现在不同金属的接近分子之间。在两种金属的界面上，这种力同样存在，并且对物理接触产生的结合强度起重要作用。

扩散是由于微粒（分子或原子）的热运动而产生的物质迁移现象。不同固体之间也存在着原子（或分子）扩散现象，例如，在表面粗糙度不平之处，原子具有的能量要比平整之处原子的能量大，即这些地方的表面能高于整体的平均表面能，由于物体内部结构总有趋向于稳定动平衡的趋势，故使这些地方的原子具有了流动的趋势，以致会产生一定的塑性流动，在温度不同、原子或分子的质量不同、电场存在等物理条件的影响下，使高能量的原子作热运动而向低能量处产生迁移，由此达到固体表面能的动平衡。扩散的结果，是微粒在物体界面能较低处进入晶体晶格，与该处金属形成固溶体组织。由于原子（或分子）所具有的能量、运动状态、所处位置等因素的影响，扩散结果并不是获得较高结合强度的主要原因。

（3）电化学行为产生的结合

电解液中的金属离子经过电化学作用还原为金属原子，继而形成镀层，与基体金属牢固地结合在一起，这就是电化学行为产生的镀层金属与基体金属的结合。

1）金属键合　镀层金属与基体金属一般都是不同化学成分的固体，在它们的界面上，每个镀层原子都与一些基体原子按照一定规律组成一定形式的晶格。这些原子决非简单堆砌在一起的，而是随原子得失电子存在着强烈的相互作用，这种作用力称为化学键。在金属晶体中的原子与自由电子所形成的化学键称为金属键。金属键合的强度决定于两种界面的晶体结构和晶面性质，而镀层结合强度则主要取决于键合的强度。

2）固溶体　合金晶格点阵包含两个元素的原子，但晶格中原子的排列形式仍属于两个元素中的任一种，并不组成新的晶格结构，这种晶体结构称为固溶体。在镀层与基体两种金属的界面之间，固溶体仍能保持与基体金属相同的晶体结构，但由于合金中含量较少组元原子的溶入，会引起晶格畸变和晶格常数的变化。

固溶体依溶入原子所处的位置可形成间隙固溶体和置换固溶体：原子半径小于 0.1 nm 的元素，如 H、O、N、C、B 等可处在基体金属晶体结构的间隙处形成前者；而原子半径较大的组元，只能置换基体原子而位于晶体结构的结点上形成后者。

由于一般晶体结构的间隙很小，溶入的原子会造成强烈的晶格畸变，因此间隙固溶体的溶解度总是有限的，置换固溶体可分为无限置换和有限置换两种固溶体，例如 Cu－Ni 合金就是无限置换固溶体，Al－Fe 合金则只能成为有限置换固溶体。影响固溶体类型的基本因素是原子的尺寸、晶格的点阵形式和常数、元素的电化学性质等。

形成置换固溶体的基本条件可归纳如下：元素序号相近；原子半径相近；晶格类型相同；晶格常数相近。能同时满足上述条件即可形成无限置换固溶体，部分满足上述条件即可形成有限置换固溶体，不能满足上述条件则不能形成置换固溶体。例如 Cu 与 Ni，能同时满足 4 个条件，故可形成无限置换固溶体；而 Al 与 Fe 只能有限地满足上述条件，故只能形成有限置换固溶体。

综上所述，在镀层与基体金属的结合强度上，主要是电化学结合的贡献，其次才是机械结合和物理结合，这 3 种结合的共同作用，就是电刷镀镀层的结合机理。

（4）纳米颗粒特性产生的结合

纳米复合电刷镀获得的镀层的结合强度高于不含纳米不溶性固体颗粒镀层的结合强度，这已是不争的事实。但纳米复合镀层与基体金属结合强度提高的幅度受多种因素的影响，尚无规律性的认识。结合强度提高的原因，可能是纳米材料的小尺寸效应。

（5）提高镀层与基体金属结合强度的途径

提高镀层与基体金属结合强度，要依据结合机理，正确把握施镀工艺的各个环节。

1）合理选择施镀工艺参数　金属键是镀层与基体金属结合中最主要的一类力，不仅镀层与基体金属在彼此的界面处是靠这类力结合，而且在镀层增厚过程中，金属晶格的长大也是靠这类力结合。从电化学结晶原理来看，电刷镀工艺参数，即电刷镀电流密度、电刷镀时间、相对运动速度、镀液与基体金属表面温度和电刷镀溶液技术参数，即溶液浓度、pH 值、电导、溶液组分与络合物性质等因素对金属键键合程度影响最大，因为上述因素决定着镀层晶格生成的主要历程，对镀层组织结构影响极大，所以工艺和技术参数选择失当，是造成结合强度差的主要原因之一。

2）提高基体金属表面和镀液的清洁程度　被镀基体金属表面不清洁和镀液不干净都会降低镀层与基体金属的结合强度，甚至根本沉积不上镀层。这是因为，镀液是由多种无机物和有机物按一定的配比配制而成，并在电场效应下沉积为镀层，其结合主要靠电化学作用以及其他结合的作用，当镀液中或基体金属表面上的夹杂杂质增多时，在同样电场效应下，自然使化学键的强度降低，甚至阻隔镀层的生长。

3）提高被镀基体金属表面预处理质量　从镀层与基体金属的机械结合来讲，基体金属表面状态对其影响甚大。很多研究资料甚至把机械结合看作是镀层与基体结合强度高的主要原因。事实也证明，基体金属表面不经预处理无法在此后的工艺程序下形成结合强度好的镀层，预处理失当形成不了高质量的镀层。预处理良好的基体金属表面，在预处理后会使表面粗糙度和活性增大，这是产生良好结合的基础，在此基础上，选择正确的电刷镀工艺参数、镀液技术参数和清洁的镀液，可以得到结合强度优良的镀层。相反，电净处理不当，表面油膜未除尽，使镀层与基体两种金属间无法形成金属键合，会造成镀层的剥离。活化不足，会在钢铁基体金属表面产生一层游离碳，造成镀层与基体结合不牢。而活化或电净过度，会使基体金属产生晶界腐蚀或氢脆，造成镀层的脱落。

3.5　纳米复合镀层的强化机理

纳米复合电刷镀镀层有着比普通电刷镀镀层和电镀镀层更高的硬度和耐磨性，它的强化机理是什么呢？通过采用 X 射线衍射和透射电镜对几种镍基镀层组织结构的分析研究，结论是，镍基镀层的强化机理是超细晶强化、高密度位错强化、弥散强化和纳米颗粒效应强化。

用透射电镜对镀层观察，可估算出镀层的晶粒尺寸约为 0.01～0.07 μm，超细晶粒的获得与刷镀工艺特点密切相关（因为在电刷镀过程中晶粒尺寸必然会长大，要保持住超细晶结构，尤其是镀层全部保持超细晶结构绝非易事）。刷镀时局部允许比槽镀大几倍到几十倍的电流密度，这种大电流



密度使得电场强度很高，有利于形成大量的超细晶核。电刷镀工艺中的相对运动也是形成超细晶粒镀层的主要原因之一，相对运动使镀层金属在由形核到长大的完整历程中被人为地打断。相对运动实质上决定了单位面积上电流密度的作用时间，时间的断续造成局部晶粒尚未来得及长大就暂停了连续生长。等下一次单位面积通电时，又得从头开始形核，从而使镀层晶粒细化。另外，镀液是有机络合物的水溶液，金属离子含量高，而且以络合离子的形式存在，络合离子提高了阴极极化作用，这是获得超细晶粒的原因之一。超细晶粒的存在，使单位体积内的晶界增多，变形抗力增大，从而使镀层得到强化。

位错是金属晶体的一种线缺陷，但是非常高的位错密度反而能收到降低晶体易动性的效果。经测算电刷镀层的位错可达 $10^{11\sim12}$条/cm，位错密度增大，使镀层的晶体处于一种动态的相对稳定，变形概率减小；镀层得以强化。另外，位错缠绕和微孪晶，则都是因电刷镀过程中高度的不平衡电结晶过程造成的，它们对造成镀层晶体点阵畸变，提高抗变形能力也能起到一定的作用，也是使镀层强化的重要因素。

纳米不溶性固体颗粒弥散在镀层中，对镀层的强化在多个方面发挥作用，首先纳米不溶性固体颗粒自身的硬度、强度对镀层起到了整体支撑作用，镀层中的这些硬质点对提高镀层的耐磨极为有利。其次，纳米不溶性固体颗粒，增加了镀层的位错阻力，能有效阻止晶体的滑移，增大了变形抗力，即提高了镀层的强度。其三，纳米不溶性固体颗粒的小尺寸效应，影响镀层的结晶过程，细化晶粒。当然纳米颗粒对镀层的强化作用还需进一步深入研究。

4 纳米复合电刷镀工艺

4.1 纳米复合电刷镀的一般工艺过程

纳米颗粒复合电刷镀技术的一般工艺过程与普通电刷镀基本相同，见表 13.3-6。在实际刷镀时，根据工件的材料、尺寸、表面热处理状态、技术要求、镀层厚度及工件条件等因素，正确选择纳米复合镀液体系以及镀件极性、电压（电流）大小、相对运动速度等工艺参数，合理安排工序。

表 13.3-6 纳米复合电刷镀的一般工艺过程

工序号	工序名称	工序内容和目的	备　注
1	表面准备	去除工件表面油污，修磨表面，保护非镀表面	机械或化学方法
2	电净	电化学除油	镀笔接正极
3	强活化	电解蚀刻表面，除锈、除疲劳层	镀笔接负极
4	弱活化	电解蚀刻表面，去除碳钢表面炭黑	镀笔接负极
5	镀底层	提高界面结合强度	镀笔接正极
6	镀尺寸层	快速恢复尺寸	镀笔接正极，可使用纳米镀液
7	镀工作层	满足尺寸精度和表面性能	镀笔接正极，使用纳米镀液
8	后处理	吹干、烘干、脱脂、去应力、打磨、抛光等	依据应用要求选定

电刷镀过程中，根据实际工件材料、形状、损伤程度、热处理状况等不同情况，可在一般工艺过程的基础上，增加或减少相应的工序。同时应当注意，每道工序间须用清水冲洗上道工序的残留液体。

4.2 纳米复合电刷镀工艺参数选择

影响镀层质量的工艺参数较多，这里仅对电压、相对运动速度、温度的影响和选择原则加以概述。

(1) 工作电压

电刷镀工作电压的高低，直接影响溶液的沉积速度和镀层质量。当电压偏高时电刷镀电流相应提高，使镀层沉积速度加快，易造成组织疏松、粗糙。由于电流大，发热量也增大，从而使镀液温度升高，镀层沉积速度进一步加快，同时镀层表面很容易干燥形成氧化膜。这种情况下，不仅镀液浪费大，阳极烧损严重，而且容易使镀层粗糙发黑，甚至过热脱落。当工作电压偏低时，不仅沉积速度太慢，而且同样会使镀层质量下降。所以，为了保证得到高质量的镀层和提高生产效率，应按每种镀液确定的电压范围灵活使用。例如，当工件被镀面积小时，工作电压宜低一些；镀笔与工件相对运动速度较慢时，电压应低一些，反之，电压应高一些。刚开始刷镀时，若镀液与工件温度较低，则起镀电压应低一些，反之，电压应高一些。对同一种镀液在相同的工艺条件下，整个镀积过程中的工作电压有时也要视情况不断调节。例如：用特殊镍打底层，开始用 18 V 较高电压短时间刷镀，以提高电流密度，促使多生核，细化镀层晶粒，5～10 s 后，降到正常工作电压 12 V。又如，用纳米复合镀液刷镀较大面积的工作层时，开始选用工作电压 14 V，待随着工件与镀液温度上升和镀层接近最终尺寸时，应把电压降到 12 V，以获得晶粒细密、表面光亮的镀层。

(2) 镀笔与工件的相对运动速度

电刷镀时，镀笔与工件之间必须作相对运动，这是电刷镀技术的一大特点。相对运动有以下作用。

1) 允许使用大电流密度，而不“烧焦”工件表面，提高沉积速度和生产效率。

2) 对溶液起搅拌作用，使溶液的浓度、电流密度在被镀表面上不断变化，克服浓差极化现象，使更多的金属离子有机会还原沉积。

3) 能机械地驱除工件表面上的气泡和其他杂质，有利于减少氢脆，提高镀层质量。

4) 造成晶粒断续成长的结晶过程，形成高密度位错，有利于细化晶粒、强化镀层，提高镀层的力学性能。

相对运动速度太慢时，镀笔与工件接触部位发热量大，镀层易发黑，局部还原时间长，镀层生长太快，组织易粗糙。若镀液供给不充分，还会造成局部离子贫乏，组织疏松。

相对运动速度太快时，会降低电流效率和沉积速度，形成的镀层虽然致密，但应力太大易脱落。相对运动速度通常选用 8～12 m/min。

(3) 电刷镀的温度控制

1) 工件温度　在电刷镀操作的整个过程中，工件的理



想温度是 15～35℃，最低不能低于 10℃，最高不易超过 50℃。

2）镀液的温度　镀液的使用温度应保持在 25～50℃范围内，这不仅能使溶液本身的物理化学性能（如 pH 值、电导率、溶液成分、耗电系数等）保持相对稳定，而且能使镀液的沉积速度、均镀能力和深镀能力及电流效率等始终处于最佳状态，并且所得到的镀层内应力小，结合强度高。

3）镀笔的温度　由于石墨阳极本身有一定的电阻，加上电极反应的热效应，时间长了就会使镀笔发热，温度升高。石墨阳极长时间在较高温度下使用，表面就会烧损和腐蚀，烧蚀下来的泥状石墨，附在阳极与包套之间，使电阻增大，从而使镀笔温度进一步升高。如此恶性循环，后果是镀积速度逐渐降低，镀液被污染，镀液中部分物质挥发，成分改变，这样就不会得到高质量镀层。

为了防止镀笔过热，在电刷镀层厚时，应同时准备多支镀笔，轮换使用，并定时将镀笔放入冷镀液中浸泡，使温度降低。镀笔的散热器部位应保持清洁，散热器表面钝化或锈蚀时，都会影响散热效果，应及时清理干净。

大量实践证明，采用 35～100 A 的刷镀电源在小型钢铁零件表面制备镍基纳米复合电刷镀层时，常采用的复合电刷镀层制备工艺参数见表 13.3-7。

表 13.3-7　制备纳米复合电刷镀层常用工艺参数

电源极性	工作电压 /V	镀笔与工件相对运动速度/m·min⁻¹	复合刷镀液温度 /℃
正接	10～14	6～10	15～50

5　纳米复合电刷镀技术的应用

5.1　纳米复合镀技术的应用范围

纳米复合电刷镀技术不仅是表面处理新技术，也是零件再制造的关键技术，纳米复合电刷镀技术是在电刷镀技术基础上发展起来的新技术，它是纳米技术与传统技术的结合，因此，纳米复合电刷镀技术不仅保持了电刷镀的全部功能，而且还必然地拓宽了传统技术的应用范围，获得更广、更好、更强的应用效果。

1）提高零件表面的耐磨性　由于纳米陶瓷颗粒弥散分布在镀层基体金属中，形成了金属陶瓷镀层，镀层基体金属中的无数纳米陶瓷硬质点，使镀层的耐磨性显著提高。使用纳米复合镀层可以代替零件镀硬铬、渗碳、渗氮、相变硬化等工艺。

2）降低零件表面的摩擦系数　使用具有润滑减摩作用的纳米不溶性固体颗粒制成纳米复合镀溶液，获得的纳米复合减摩镀层，镀层中弥散分布了无数个固体润滑点，能有效降低摩擦副的摩擦系数，起到固体减摩作用，因而也减少了零件表面的磨损，延长了零件使用寿命。

3）提高零件表面的高温耐磨性　纳米复合电刷镀使用的纳米不溶性固体颗粒多为陶瓷材料，形成的金属陶瓷镀层中的陶瓷相具有优异的耐高温性能。当镀层在较高温度下工作时，陶瓷相能保持优良的高温稳定性，对镀层整体起到支撑作用，有效提高了镀层的高温耐磨性。

4）提高零件表面的抗疲劳性能　许多表面技术获得的涂层能迅速恢复损伤零件的尺寸精度和几何精度，提高零件表面的硬度、耐磨性、防腐性，但都难以承受交变负荷，抗疲劳性能不高。纳米复合镀层有较高的抗疲劳性能，因为纳米复合镀层中无数个纳米不溶性固体颗粒沉积在镀层晶体的缺陷部位，相当于在众多的位错线上打下无数个“限制桩”，这些“限制桩”可有效地阻止晶格滑移。另外，位错是晶体中的内应力源，“限制桩”的存在也改善了晶体的应力状况。因此，纳米复合镀层的抗疲劳性能明显高于普通镀层。当然，如果纳米复合镀层中的纳米不溶性固体颗粒没有打破团聚，颗粒尺寸太大，或配制镀液时，颗粒表面没有被充分浸润，那么沉积在复合镀层中的这些“限制桩”很可能就是裂纹源，它不仅不能提高镀层的抗疲劳性能，反而会产生相反的结果。

5）改善有色金属表面的使用性能　许多零件或零件表面使用有色金属制造，主要是为了发挥有色金属导电、导热、减摩、防腐等性能，但有色金属往往因硬度较低，强度较差，造成使用寿命短，易损坏。制备有色金属纳米复合电刷镀层，不仅能保持有色金属固有的各种优良性能，还能改善有色金属的耐磨性、减摩性、防腐性、耐热性。如用纳米复合电刷镀处理电器设备的铜触点、银触点，处理各种铅青铜、锡青铜轴瓦等，都可有效改善其使用性能。

6）实现零件的再制造并提升性能　再制造以废旧零件为毛坯，首先要恢复零件损伤的尺寸精度和几何形状精度。这可先用传统的电镀、电刷镀的方法快速恢复磨损的尺寸，然后使用纳米复合电刷镀技术在尺寸镀层上镀纳米复合镀层作为工作层，以提升零件的表面性能，使其优于新品。这样做，不仅充分利用了废旧零件的剩余价值，而且节省了资源，有利于环保。在某些备件紧缺的情况下，这种方法可能是备件的惟一来源。

5.2　纳米复合电刷镀技术展望

纳米复合电刷镀是在传统电刷镀基础上发展起来的一项新技术，人们对它的研究还不够深入。无论是在设备、镀液和工艺方面，还是在镀层形成机理、强化机理、纳米作用机理以及镀层应用等方面，都有大量工作要做。通过不断深入开发研究，纳米复合电刷镀技术的工艺、理论将更加完善，一个应用前景广阔的纳米复合电刷镀技术必将展示在我们面前。

编写：徐滨士（装甲兵工程学院）
董世运（装甲兵工程学院）



第 4 章　微/纳米热喷涂技术

1　概述

1.1　热喷涂技术及其分类

热喷涂技术是材料表面强化与保护的重要技术，它在表面技术中占有重要地位。热喷涂是利用一种热源将喷涂材料加热至熔融状态，并通过气流吹动使其雾化并高速喷射到零件表面，以形成喷涂层的表面加工技术。该项技术在我国始于20世纪50年代，目前，无论在设备、材料、工艺、应用成果等方面都在迅速发展与提高，已成为表面技术一个重要组成部分。其发展趋势是：设备、喷涂枪方面向高能、高效、高速度发展；材料方面向系列化、标准化、商品化方向发展，以保证多功能高质量涂层的需要；工艺方面向机械化、自动化方向发展，如计算机控制、机械手操作等。当今，热喷涂技术在国民经济和国防各领域里都得到了广泛应用，推广应用前景广阔。

热喷涂的分类，以热源形式可简明分为四大类：火焰喷涂、电弧喷涂、等离子喷涂和特种喷涂。在此基础上必要时可再冠以喷涂材料的形态（粉材、丝材、棒材）、材料的性质（金属、非金属）、能量级别（高能、高速）、喷涂环境（大气、真空）等。常用热喷涂技术特点如表 13.4-1 所示。

表 13.4-1　常用热喷涂技术的特点

参　数	等离子喷涂（PS）	超音速火焰喷涂（HVOF）	电弧喷涂（AS）
熔粒速度/$m \cdot s^{-1}$	>400	>600	>100
温度值/K	10 000～12 000	3 000～4 000	4 000～5 000
涂层孔隙率/%	1～10	1～5	2～15
典结合强度/MPa	30～70	40～90	15～40
喷涂特点	喷涂陶瓷颗粒材料，孔隙率低，结合性好，污染低，成本较高	喷涂一般颗粒材料，孔隙率低，结合性好，成本较高	成本低，效率高，喷涂导电金属丝材，孔隙率较高

1.2　热喷涂技术的应用特点

热喷涂技术与其他表面工程技术相比，在实用性方面有以下主要特点。

1）热喷涂技术的种类多　热喷涂细分有十几种，根据工件的要求在应用时有较大地选择余地。各种热喷涂技术的优势相互补充，扩大了热喷涂的应用范围，在技术发展中各种热喷涂技术之间又相互借鉴，增加了功能重叠性。

2）涂层的功能多　适用于热喷涂的材料有金属及其合金、陶瓷、塑料及它们的复合材料。应用热喷涂技术可以在工件表面制备出耐磨损、耐腐蚀、耐高温、抗氧化、隔热、导电、绝缘、密封、润滑等多种功能的单一材料涂层或多种材料的复合涂层。

热喷涂涂层中含有一定的孔隙，这对于防腐涂层来说应是避免的，如果能正确选择喷涂方法、喷涂材料及工艺，可使孔隙率减到1%以下，也可以采用喷涂后进行封孔处理来解决。但是，还有许多工况条件希望涂层有一定的孔隙率，甚至要求气孔也能相通，以满足润滑、散热、钎焊、催化反应、电极反应以及骨关节生物生长等需要。制备有一定气孔形态、一定孔隙率的可控孔隙涂层技术已成为当前热喷涂发展中一个重要的研究方向。

3）适用热喷涂的零件范围宽　热喷涂的基本特征决定了在实施热喷涂时，零件受热小，基材不发生组织变化，因而施工对象可以是金属、陶瓷、玻璃等无机材料，也可以是塑料、木材、纸等有机材料。而且将热喷涂用于薄壁零件、细长杆时在防止变形方面有很大的优越性。施工对象的结构可以大到舰船船体、钢结构桥梁，小到传感器一类的元器件。

由于热喷涂涂层与基体之间主要是机械结合，因而热喷涂不适用于重载交变负荷的工件表面，但对于各种有润滑的摩擦表面、防腐表面、装饰表面、特殊功能表面等均可适用。

4）设备简单、生产率高　常用的火焰喷涂、电弧喷涂以及等离子喷涂设备都可以运到现场施工。热喷涂的涂层沉积率仅次于电弧堆焊。

5）操作环境较差，需加以防护　在实施喷砂预处理工序时，以及喷涂过程中伴有噪声和粉尘等，需采取劳动防护及环境防护措施。

1.3　热喷涂技术的工艺流程

热喷涂的基本工艺流程如图 13.4-1 所示

工件表面预处理（净化、预加工、粗化、预热等）→ 喷涂打底层和工作层 → 喷涂层后处理（机械加工、封孔等）

图 13.4-1　热喷涂基本工艺流程

为了提高涂层与基材间的结合强度，基材表面的预处理是一个重要影响因素，甚至关系到喷涂工艺过程的成败，必须高度重视。①喷涂前，首先需将待喷涂表面净化，彻底清除附着在表面的油污、涂料、氧化物等，显露出新鲜的金属表面。②表面预加工的主要目的是预留一定的喷涂层厚度。对于旧品修复件的预加工是为了除去工件表面的各种损伤（如疲劳层、腐蚀层和表面硬化层等），修正不均匀的磨损表面并预留喷涂层厚度。表面预加工常用车削和磨削。预加工量主要由设计的涂层厚度决定。③表面粗化处理与清洗过程同样重要。工件表面经过粗化处理后，可以增大工件表面的



活性和增大喷涂层的接触面积，在有些情况（如喷砂）还可以使工件产生表面压应力，有助于增强工件的抗疲劳性能。最常用的表面粗化方法是喷砂，喷砂材料有多角冷硬铸铁砂（适用于硬度值为50HRC左右的工件表面）、刚玉砂（Al_2O_3，适用于硬度值为40HRC左右的工件表面）和石英砂（SiO_2，适用于硬度值为30HRC左右的工件表面）等。一般情况下，喷砂后工件表面的粗糙度 R_z 应达到3.2～12.5μm。实际工作中，常简单地用眼睛观察来判断喷砂后工件的表面粗糙度是否合格。一般认为，当在较强光线下，从各个角度观察喷砂面，均无反射亮斑时，即为合格。喷砂后，要用压缩空气将黏附在工件表面的碎砂粒吹净。由于喷砂后的工件表面活性较强，容易发生污染和氧化，因此应尽快进行喷涂，一般限制在2h以内。④先喷涂结合底层可以提高工作层与工件之间的结合强度。结合底层的厚度，要在0.05～0.10mm以下，太厚时反而会降低工作层的结合强度，而且造成喷涂工作层厚度减少，经济性也不好。⑤喷涂层的后处理：对摩擦表面通常采用磨削方法以获得一定尺寸精度和粗糙度；对腐蚀表面，封孔处理是为了克服涂层孔隙对涂层性能的影响，提高喷涂层的耐腐蚀性。

1.4　微/纳米热喷涂

随着纳米材料的研究开发与应用，微/纳米结构涂层（Micro/Nanostructure Coating）的制备成为热喷涂技术重要的发展方向。与传统涂层相比，纳米结构涂层在强度、韧性、抗蚀、耐磨、热障、抗热疲劳等方面会有显著改善，且部分涂层可以同时具有上述多种性能。热喷涂技术是制备微/纳米结构涂层较好的技术之一，同时也是具有发展前景的技术。据文献报道，这些技术包括超音速火焰喷涂（HVOF）、真空等离子喷涂（VPS）、超音速等离子喷涂（HEPJ）、高能等离子喷涂技术（HEPS）、双丝电弧喷涂（TWAS）等其他先进热喷涂技术。

通常情况下，燃料种类（C_3H_6、C_2H_2、H_2 等）、燃气比、喷涂距离（以上对HVOF技术而言）、功率大小、电流电压值高低、等离子弧流速度（Subsonic or Supersonic）、离子气和送粉气比例（以上是对PS技术而言）、喂料速度、基材温度等参数对纳米颗粒的氧化程度、颗粒长大、涂层致密度、结合强度等有影响。

纳米热喷涂涂层可分为三类：单一纳米材料涂层体系（纳米晶）；两种（或多种）纳米材料构成的复合涂层体系（纳米晶＋非晶纳米晶）；添加纳米材料的复合体系（微晶＋纳米晶）。目前大部分的研发集中在第三种，即在传统涂覆层技术基础上，喷涂纳米结构颗粒喂料，可在较低成本情况下，使涂覆层功能得到显著提高。

纳米热喷涂技术中研究的关键技术与科学问题主要有：

1）纳米结构喂料的制备方法及其对涂层性能的影响；

2）纳米颗粒材料热喷涂层与基体间的界面问题；

3）纳米颗粒材料在热喷涂层动态制备过程中的物理、冶金、化学等过程；

4）热喷涂层中纳米颗粒材料与其他材料之间的协同效应；

纳米材料热喷涂原理如图13.4-2所示；纳米结构热喷涂层和传统热喷涂层（WC/Co）的制备过程如图13.4-3所示。

2　热喷涂纳米结构颗粒喂料的制备

2.1　制备方法

热喷涂颗粒的粒度范围通常为106～40μm。过细的粉末会产生烧损和飞扬等问题，送粉加大困难，沉积效率也受影响。近些年，由于高速火焰喷涂（HVOF）和高功率等离子喷涂（HPPS）的出现，使喷涂颗粒向细微级发展。HVOF和HPPS焰流和颗粒飞行速度高，缩短了颗粒在焰流中的受热时间，大粒度颗粒在未熔化之前就已达到基体表面，难以形成理想涂层，而粉末细化可改善这一状况。当前，有些公司已推出专门用于HVOF喷涂的系列粉，粒度范围常在－52～24μm之间。粉末细化后，对送粉器的质量提出了更高的要求。

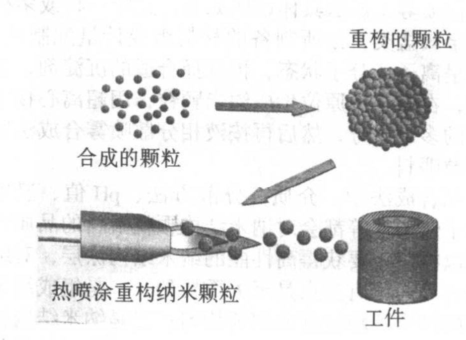
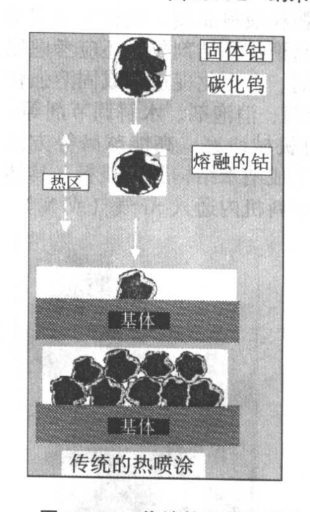


图13.4-2　纳米材料热喷涂原理图



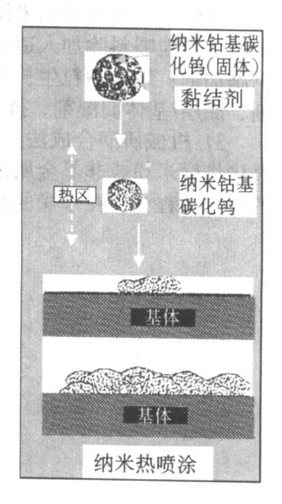


图13.4-3　传统热喷涂和纳米结构热喷涂层的制备过程示意图

纳米颗粒材料不能直接用于热喷涂：一方面是因为尺寸（1～100nm）和质量太小，另一方面是因为喷涂过程中容易发生烧结。解决问题的办法是将纳米颗粒材料制备成具有一定尺寸，能够直接热喷涂的纳米结构颗粒喂料（Nanostructure Feedstock）。纳米结构颗粒喂料的制备是沿着两个方向发展的：一是构筑式，即由纳米结构材料重组为微米级的纳米结构颗粒喂料；另一方向是粉碎式，即从块体材料开始，将其粉碎、细化加工为纳米结构颗粒喂料。从现有文献报道看，纳米结构颗粒喂料的制备主要采用构筑式，构筑式的具体方法又分为以下三种。

1）液相分散喷雾合成法　液相分散喷雾合成法工艺流程如图13.4-4所示。

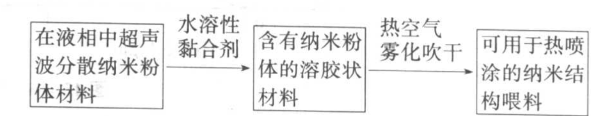


图13.4-4　液相分散喷雾法制备热喷涂用纳米结构喂料

黏合剂可选能溶解在分散介质（水或有机溶剂）中的，具有一定粘结性能，且为无灰型的高聚物，如醋酸纤维素、硝基纤维素等。

2）原位生成喷雾合成法　其基本思路是：按液相合成

法在液相中先生成纳米颗粒，通过超滤、渗透、反渗透及超离心等手段除去纳米颗粒以外的多余组分，加入适当的液相介质和其他组分，再用液相分散喷雾干燥合成法制备纳米结构颗粒喂料。原则上任何液相合成纳米颗粒的方法均可用于原位生成喷雾干燥合成法。与液相分散喷雾干燥合成法相比，此法不仅简化了操作，而且可防止纳米颗粒在干燥过程中出现的硬团聚和颗粒长大的发生，因此可获得粒度可控，且尺寸分布窄的纳米结构颗粒喂料。现以沉积法为基础的液相反应原位喷雾干燥法具体说明如下：选择一种或多种合适的可溶性金属盐类，按所制备的材料组成计量配制成溶液，使各元素呈离子或分子状态，再选择合适的沉淀剂，通过水解等操作，在溶液中原位生成纳米颗粒，用超离心技术分离介质以外的多余组分，然后再按液相分散喷雾合成法制备纳米结构颗粒喂料。

在液相合成法中，介质、分散方法、pH值、温度、浓度、喷雾干燥条件等都会对纳米结构颗粒喂料的品质产生影响，应加以控制。要获得高性能的纳米结构涂层，对纳米结构颗粒喂料而言，有三点是至关重要的：一是组成纳米结构颗粒喂料的纳米颗粒粒度分布要均匀；二是纳米结构颗粒喂料具有高颗粒密度、低孔隙率；三是纳米结构颗粒喂料要有较高的强度。为改善纳米结构颗粒喂料品质，液相法合成纳米结构颗粒喂料除加入适量的高聚物黏结剂外，还应考虑以下添加剂：纳米颗粒生长抑止剂、合金化促进剂或固溶强化剂、涂层/基体润湿剂、抗絮凝剂、消泡剂、水解调节剂等。

3）机械研磨合成法　通过机械研磨、高能球磨等方法直接将微米粉或非晶金属箔加工成纳米结构颗粒喂料。具体的加工过程为：在干燥的高真空料机内通入Ar气（或N_2）作保护气，或在CH_3OH和液N_2介质中，通过对磨球/颗粒质量比、磨球数量和尺寸、能量强度、球磨温度、介质等参数的控制，高速运转的硬质高能钢磨球与研体之间相互碰撞，使粉末颗粒反复进行熔结、断裂、再熔结，使晶粒不断细化，达到纳米尺寸。在除去CH_3OH和液N_2介质后，纳米颗粒材料会因自身的静电引力自行团聚为微米级的纳米结构颗粒喂料。

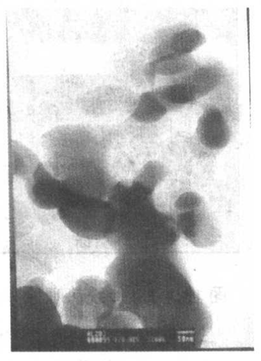
通过构筑式制备纳米结构颗粒喂料的方法还有惰性气体凝聚原位加压成形法、机械研磨结合加压成形法等。

2.2　实例：Al_2O_3-TiO_2纳米结构颗粒喂料

（1）纳米颗粒特点

纳米氧化铝颗粒主要以α-Al_2O_3和γ-Al_2O_3为主。选用α-Al_2O_3进行喷涂是最稳定的，不会因加热、冷却而发生相变；TiO_2的添加可以降低热喷涂层的脆性，有利于提高基体与涂层的结合强度和涂层的抗热冲蚀性能。以上两种原始纳米颗粒的粒度为40～80 nm。

纳米Al_2O_3和TiO_2颗粒的原始形貌和粒度分布如图13.4-5、图13.4-6所示。纳米颗粒存在团聚现象，在Master-Sizer激光粒度测试仪上测定的颗粒粒度的分布范围较宽，纳米Al_2O_3的粒度大体在80～780 nm之间；纳米TiO_2颗粒的粒度分布一部分是一个尖峰（约230～490 nm），另一部分是一个不规则的分布（约780 nm～19 μm），这说明该纳米颗粒材料发生了团聚。使用前，可以采用超声处理将纳米颗粒的软团聚打碎，减小纳米颗粒的粒度分布范围，使颗粒恢复0～100 nm的尺寸范围，能够更好发挥纳米颗粒的优异性能。


纳米Al_2O_3


纳米TiO_2

图13.4-5　纳米颗粒的TEM图

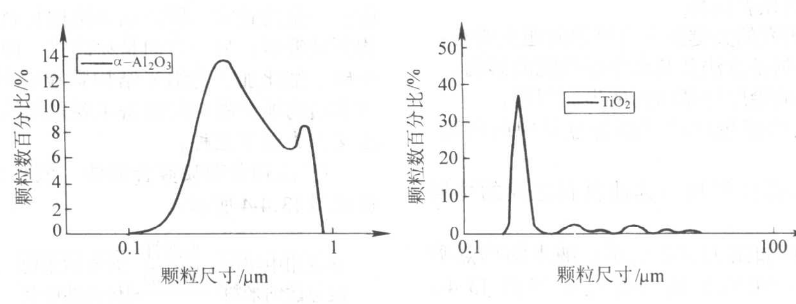
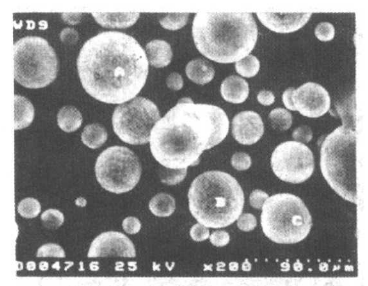
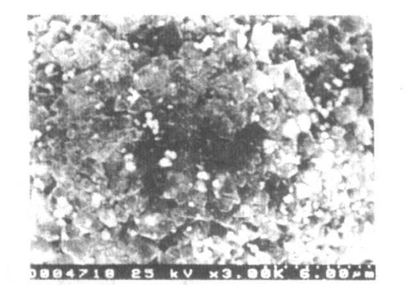


图13.4-6　纳米颗粒的频率分布

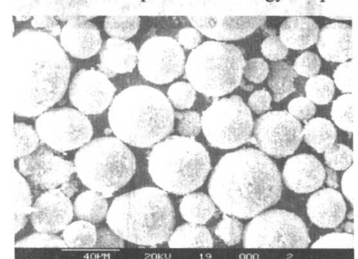
（2）纳米结构喂料

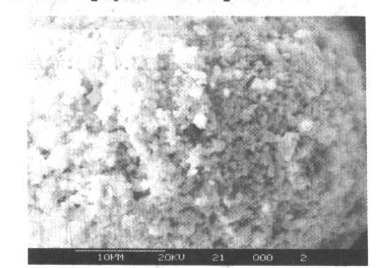
美国Nanophase Technology Corporation™制备的喷涂用Al_2O_3－13 wt%TiO_2纳米结构颗粒喂料、全军装备维修表面工程研究中心采用喷雾造粒法制备的纳米Al_2O_3＋13%TiO_2粉体的宏观形貌和微观组织SEM照片如图13.4-7所示。颗粒喂料的粒度分布如图13.4-8所示，美国Nanophase Technology Corporation™制备的喷涂用Al_2O_3－13%TiO_2纳米结构颗粒喂料粒度范围为40～70 μm，平均粒径为44 μm，全军装备维修表面工程研究中心采用喷雾造粒法制备的纳米Al_2O_3＋13%TiO_2粉体料粒度范围为20～80 μm，平均粒径为30 μm。





美国Nanophase Technology Corporation™ 制备的Al_2O_3-13 wt%TiO_2纳米喂料





全军装备维修表面工程研究中心制备纳米Al_2O_3+13%TiO_2粉体

纳米结构颗粒喂料　　　　颗粒微观形貌

图 13.4-7　纳米结构颗粒喂料 SEM 照片

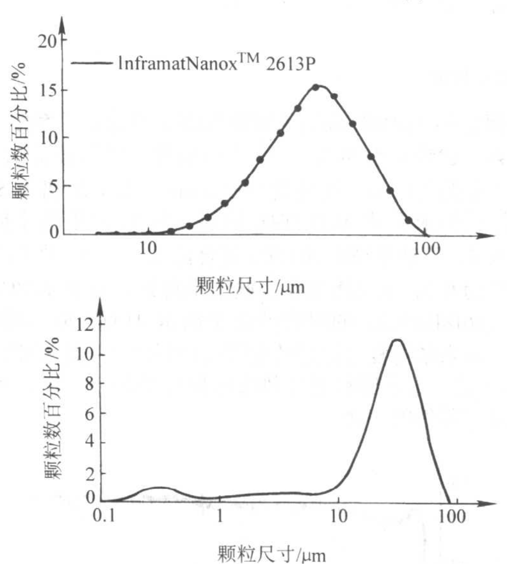


图 13.4-8　纳米结构喂料的频率分布

3　等离子喷涂技术制备微/纳米结构涂层

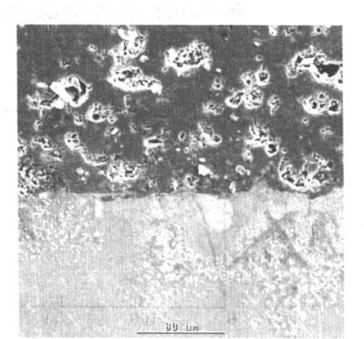
3.1　等离子喷涂纳米结构涂层

1）纳米结构涂层组织　全军装备维修表面工程研究中心采用与美国纳米公司合作开发的 Al_2O_3/TiO_2 和 WC/Co 纳米结构喂料，采用自行研制的超音速等离子喷涂设备制备了纳米结构等离子喷涂涂层。表 13.4-2 是超音速等离子喷涂的工艺参数。

表 13.4-2　超音速等离子喷涂纳米结构喂料的工艺参数

喷涂材料	Nano－Al_2O_3/TiO_2	Nano－WC/Co	Ni/Al 打底层
喷涂功率/kW	30	25	35
工作电压/V	120	100	140
工作电流/A	250	250	250
Ar/H_2 压力/MPa	0.9	0.9	0.9
Ar 流量/$m^3 \cdot h^{-1}$	3.8	4	3.8
H_2 流量/$m^3 \cdot h^{-1}$	0.12	0.1	0.15
喷涂距离/mm	150	150	140
送粉 N_2 压力/MPa	0.7	0.7	0.7
送粉 N_2 流量/$m^3 \cdot h^{-1}$	1.0	1.0	1.0

等离子喷涂纳米结构涂层的宏观、微观结构（SEM）和电子衍射图如图 13.4-9、图 13.4-10 所示，涂层的 X 射线衍射谱如图 13.4-11 所示。涂层的显微硬度为 1284HV0.2，涂层主要由 α-Al_2O_3、γ-Al_2O_3 和锐钛矿的 TiO_2 组成。



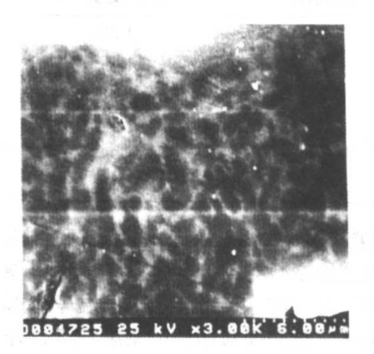


图 13.4-9　等离子喷涂纳米结构涂层



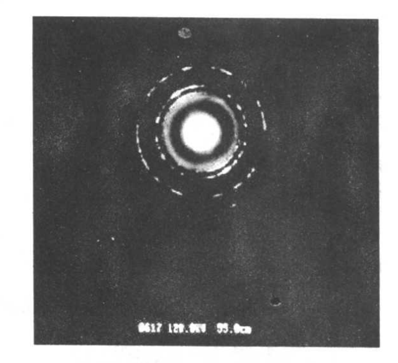


图 13.4-10 涂层的微区形貌和电子衍射图

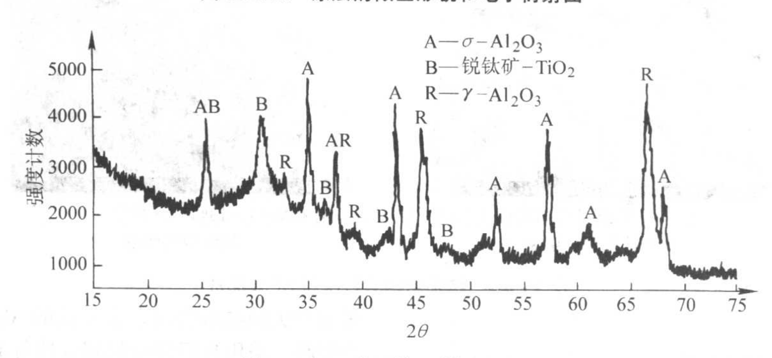


图 13.4-11 涂层的X射线衍射谱

2）涂层结合强度和硬度 纳米结构 Al_2O_3/TiO_2 涂层的结合强度和显微硬度如表13.4-3和表13.4-4所示。

涂层的结合强度采用7个试样拉伸试验结果的平均值。试样直径为25.4 mm，两对偶试样直径误差小于0.5%。涂层厚度为0.4mm，为使两对偶试样粘接对中，采用专用夹具进行装夹定位。采用前苏联产的ПМТ-3型显微硬度仪对涂层横截面的显微硬度进行了测量，测量条件为：加载1.96 N，保持时间约15 s，测量5个点取其平均值为涂层的硬度值。

表 13.4-3 纳米 Al_2O_3/TiO_2 涂层的结合强度

试样编号	拉力/kN	结合强度/MPa
1	13.8	27.2
2	12.0	23.6
3	19.2	37.8
4	18.3	36.1
5	21.2	41.8
平均值		33.3

表 13.4-4 纳米 Al_2O_3/TiO_2 涂层的显微硬度

测试点	载荷/N	显微硬度 HV
1	2	1 284
2	2	1 196
3	2	948
4	2	1 116
5	2	1 284
平均值		1 166

3）涂层高温磨损性能 对纳米颗粒 Al_2O_3/TiO_2 和纳米WC/Co复合热喷涂涂层的摩擦系数和耐磨性进行了测试，涂层的摩擦系数和耐磨性测试是在波兰产的T-11高温摩擦磨损试验机上进行的，采用球-盘磨损对涂层的耐磨性进行评价，以磨损位移作为涂层的耐磨性能。图13.4-12和图13.4-13是采用高效能超音速等离子喷涂系统（HEPJ）喷涂制备纳米颗粒 Al_2O_3/TiO_2 和纳米颗粒WC/Co喷涂层的摩擦磨损实验结果。试验采用 Si_3N_4 球作为对偶件，所加载荷为15 N，摩擦半径为10 mm，线速度为0.3 m/s，滑动距离为500 m。试验测得纳米颗粒 Al_2O_3/TiO_2 涂层-Si_3N_4 的平均摩擦系数约为0.8，而纳米颗粒WC/Co复合涂层-Si_3N_4 的平均摩擦系数约为0.5，从摩擦磨损实验结果得知，纳米WC/Co复合涂层（1618HV0.2）的耐磨性优于纳米 Al_2O_3/TiO_2 涂层的耐磨性。纳米结构复合涂层的耐磨性与传统热喷涂层相比提高了3~8倍。纳米颗粒复合热喷涂层可望用于一些苛刻的耐磨环境下零件的表面。

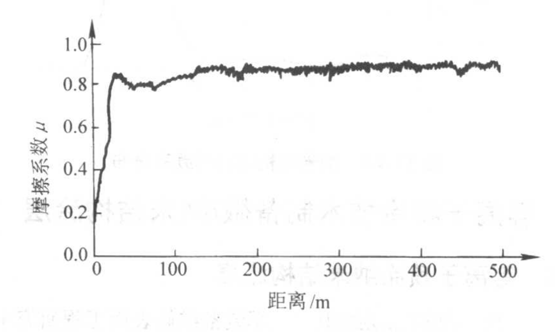


图 13.4-12 纳米 Al_2O_3/TiO_2 复合涂层摩擦系数

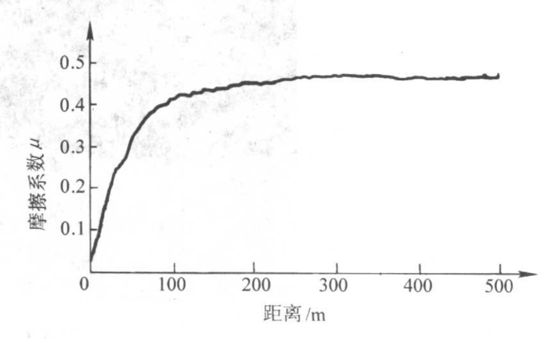
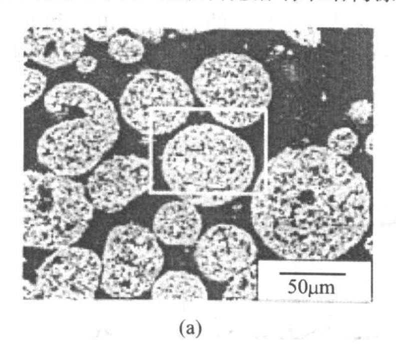


图 13.4-13 纳米WC/Co复合涂层摩擦系数

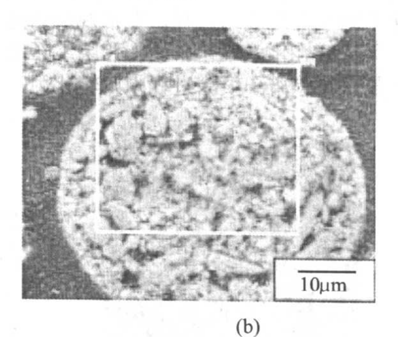


3.2　国内外纳米材料等离子喷涂研究状况

美国 Lima 等人成功制备等离子喷涂氧化锆纳米结构涂层并研究了涂层组织结构。纳米结构氧化锆涂层主要用作热障涂层。纳米结构喷涂喂料的粒度分布为 10 ~ 100 μm，形貌如图 13.4-14 所示。



(a)



(b)

图 13.4-14　纳米结构氧化锆颗粒喂料

美国 Gell 等人系统研究了等离子喷涂陶瓷纳米结构涂层的发展。实验采用了纳米结构的 Al_2O_3 和 TiO_2 混合后重组的 Al_2O_3 + 13wt% TiO_2 喷涂喂料，并分别用 SEM、XRD、TEM、EDX 等手段分析和测定了纳米结构涂层的组织结构和力学性能。喷涂喂料中 Al_2O_3 以 α-Al_2O_3 和 γ-Al_2O_3 的形式存在，TiO_2 以锐钛矿的形式存在，而重组后的 TiO_2 以金红石形式存在。重组后的纳米结构喷涂喂料（含胶黏剂）的 SEM 照片如图 13.4-15 所示。纳米喷涂喂料的粒度为 15 ~ 150 μm。

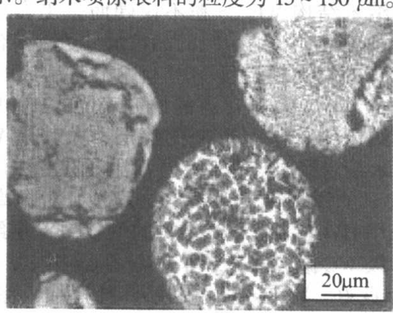


图 13.4-15　纳米结构喷涂喂料 Al_2O_3 + 13% TiO_2（质量分数）

纳米结构喷涂层的 SEM 和 TEM 照片如图 13.4-16 所示。图 a 的 F 区为完全融化后的扁平状态淬火 γ-Al_2O_3，P 区为部分熔化区（图 b 所示），成分为 γ-Al_2O_3（白色）包围着 α-Al_2O_3（黑色），图 c、d 分别为 γ-Al_2O_3 和 α-Al_2O_3 晶粒的 TEM 像。纳米结构涂层的抗冲蚀能力为传统颗粒喷涂层的 4 倍。目前，该涂层已在美国海军舰船和潜艇上应用。

美国 Xiao 等人采用 Metco9MB 等离子喷涂设备喷涂纳米结构 Al_2O_3/TiO_2（13wt% TiO_2）喂料，并将获得的纳米结构涂层与传统粉末喷涂层相比。研究表明，在 n-Al_2O_3/TiO_2 涂层中，单个的 Al_2O_3 纳米晶粒与 TiO_2 纳米晶粒之间有较好的润湿性。TEM 分析表明，传统粉末涂层与纳米结构涂层中扁平状颗粒平均尺寸均为 40 μm 左右，传统粉末喷涂层中的扁平颗粒是由微米级粉末变形生成，而纳米结构涂层是由纳米结构喂料中的纳米尺寸晶粒组成。实验表明，纳米结构涂层的耐磨性与传统粉末喷涂层相比提高了 3 ~ 8 倍。D.G.Atteridge等人采用高能等离子喷涂技术（HEPS）喷涂 WC/Co 微米级纳米结构喷涂喂料，获得纳米结构等离子喷涂层。分别对传统微米级实心粉（WC/12Co）、微米级纳米结构空心喂料（WC/12Co）和实心喂料（WC/12Co）三种高能等离子喷涂层的磨损性能进行了对比分析，结果显示，实心喂料涂层的冲蚀磨损率是空心喂料涂层的 1/2，是传统实心粉涂层的 1/3 左右。由于高能等离子喷涂采用 200 kW 以上喷涂系统，使得纳米结构喂料在喷涂过程中熔化效果较好，颗粒冲击基体的速度高，获得的涂层具有组织致密、孔隙率低、结合强度高等特点。

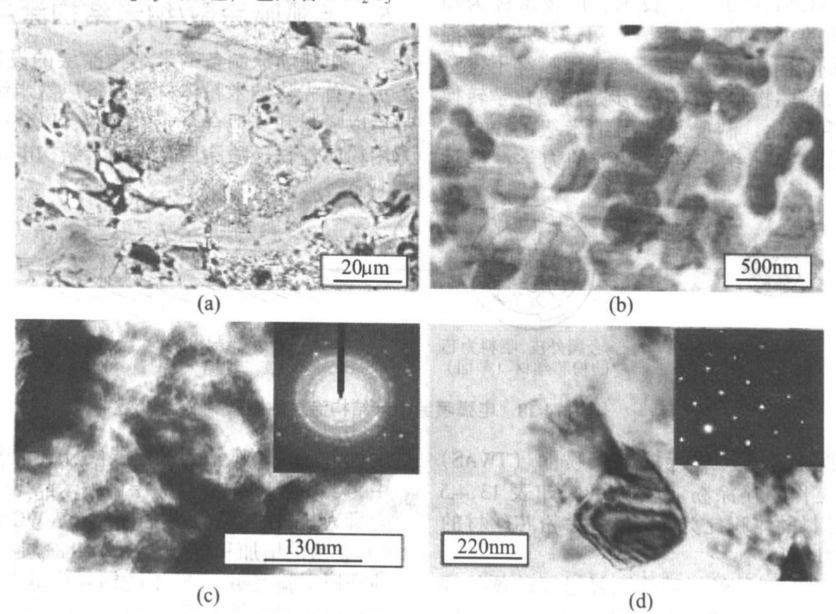


图 13.4-16　等离子喷涂 Al_2O_3 – 13TiO_2（质量分数）**纳米结构涂层的 SEM 和 TEM 照片**

国内中科院上海硅酸盐研究所祝迎春等人研究了等离子喷涂过程中纳米 TiO_2 的结果变化和离子注入特性。通过XRD和TEM分析研究表明，等离子喷涂过程中纳米颗粒的相变和显微结构的变化不同于常规烧结过程。在常规烧结过程中，TiO_2 纳米颗粒由无定型转化为锐钛矿结构和金红石结构，其颗粒尺寸均匀生长。在等离子喷涂过程中则转化为一种三斜晶系物相。并且等离子喷涂的 TiO_2 纳米颗粒粒径分布范围较宽，在喷涂层的纳米颗粒内部发现了超细微结构。涂层具有多孔性，纳米颗粒的尺寸为10~150 nm。同时，涂层还表现出良好的 Li^+ 注入电流和电化学稳定性。等离子喷涂涂层形貌和涂层的X射线衍射如图13.4-17所示。

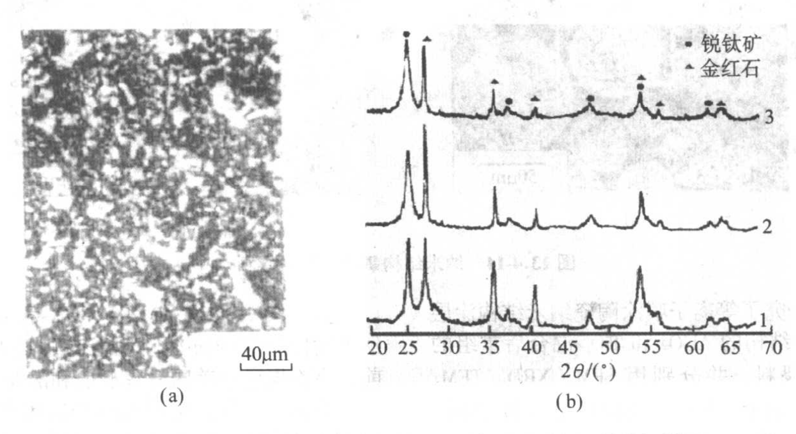


图13.4-17 等离子喷涂纳米结构 TiO_2 涂层形貌和X射线衍射图

从目前国内外研究状况来看，等离子喷涂纳米结构涂层的开发研究的相关报道相对比较多，也是最有可能实现广泛实用化的纳米颗粒材料热喷涂技术。

4 超音速火焰喷涂制备微/纳米结构涂层

高速火焰喷涂（HVOF）因其相对较低的工作温度，纳米结构喂料承受相对较短的受热时间，以及形成的纳米结构涂层组织致密、结合强度高、硬度高、孔隙率低、涂层表面粗糙度低等而倍受推崇。

Lau等人将（45±11）μm的Cu粉与10wt%的Al粉混合经过机械冶金后获得具有非晶/纳米晶结构的喷涂喂料，然后通过HVOF技术喷涂到不锈钢基体上。涂层的TEM分析表明，涂层是由纳米晶的Cu和非晶的 Al_2O_3 组成，非晶/纳米晶涂层的成功制备对提高涂层的防腐蚀性能具有重要意义。

美国RUTGERS大学和美国海军研究室的研究人员共同开发了一种制备纳米WC/Co粉的专利技术。该技术称为喷射转换工艺。该工艺大致可分为三个步骤：第一步是溶液混合，即将W和Co的水化合物混合；第二步是用喷雾干燥法将混合后的水合物制成前驱物粉粒；第三步是用热化学转换法将前驱物粉粒还原和碳化，制成晶粒为纳米级的WC/Co粉；其大小为几十微米。纳米结构的WC/Co的力学性能远优于传统WC/Co。纳米结构WC/Co粉硬度是传统WC/Co粉的2倍，而且在耐开裂、耐磨耗性方面也远优于传统的WC/Co。此外，纳米结构WC/Co粉不仅硬而且更有韧性。用它烧结成的切削工具，其纳米级的晶粒尺寸可使工件的加工表面具有纳米级的表面粗糙度。用上述工艺制成的WC/Co的WC和Co混合均匀。Dent等人的研究表明，HVOF技术喷涂WC/Co系列纳米结构喂料形成的涂层，尤其是WC/12Co和WC/15Co纳米结构涂层与WC涂层相比具有更加优异的耐磨性能，Co元素的添加可以改善涂层脆性，对提高涂层耐磨性有益。采用HVOF制备纳米结构的WC/Co涂层组织中可以观察到纳米级WC微粒散布于非晶态富Co相中，WC颗粒与基体间结合良好。涂层显微硬度明显增加，涂层耐磨性提高。

目前，HVOF技术被认为是制备高温耐磨涂层较为理想的技术，WC/Co系列纳米结构涂层的成功制备将大大拓宽HVOF技术在耐磨领域的应用前景。

5 电弧喷涂微/纳米结构涂层

电弧喷涂制备纳米结构涂层的设计思想如图13.4-18所示。首先将纳米粉体材料制备成微米级的纳米结构喂料，然后以喂料和其他合金元素为芯，以金属为外皮制备电弧喷涂用粉芯丝材，喷涂后获得纳米结构电弧喷涂层。

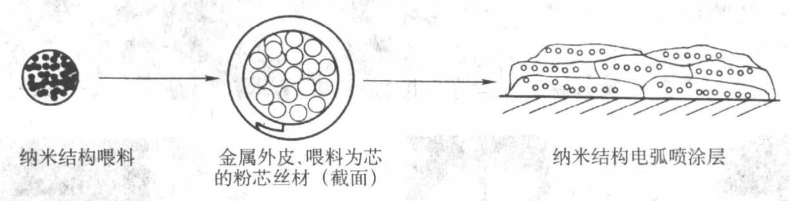


图13.4-18 电弧喷涂纳米结构涂层的制备

美国Atteridge和Becker等人进行了电弧喷涂（TWAS）纳米结构涂层的研究工作，喷涂粉芯丝材组成如表13.4-5所示，其中外皮和芯材料的体积比为1:1，喷涂粉芯丝材的电压要比喷涂实心丝材时低。

采用TWAS技术将以上三种丝材喷涂到经过喷砂预处理的碳钢基体上，喷涂电流200 A，喷涂电压25~35 V，喷涂厚度为1 mm。对喷涂后的涂层成分分析表明，三种电弧喷涂层中，Co为15%时，喷涂层中纳米晶WC含量为25%左右；Co含量为6%时，喷涂层中的纳米晶WC含量为30%左右。随着WC含量的增加和电压的升高，涂层的耐磨性得到改善。冲蚀磨损实验表明，430不锈钢-WC/6%Co粉芯丝材纳米结构喷涂层的耐磨性能优于Ni基喷涂层。Ni基纳米结构涂层的



结合强度大于60 MPa，涂层的结合强度也随着涂层中纳米晶WC含量的增加而略有增加。三种涂层的结合强度测试分别为：编号1—52 MPa，编号2—63 MPa，编号3—71 MPa。Ni基纳米结构涂层的孔隙率为3%，430不锈钢基纳米结构喷涂层的孔隙率为7%。电弧喷涂纳米结构涂层技术由于其相对较低的设备成本和涂层呈现出优异的性能，将会成为纳米粉体材料热喷涂技术开发的一个重要方向。

表 13.4-5 喷涂粉芯丝材组成

编号	外皮材料	芯 材 料
1	Ni	6wt% WC/Co 微米级纳米结构喂料
2	Ni	15wt% WC/Co 微米级纳米结构喂料
3	430不锈钢	6wt% WC/Co 微米级纳米结构喂料

目前，国外用热喷涂方法研究开发的纳米结构涂层主要有：WC/Co系列，Ti/Al等金属间化合物，ZrO_2，Al_2O_3/ZrO_2，Al_2O_3/TiO_2，316不锈钢，Cr_2O_3，Si_3N_4，生物陶瓷等。其中，对热喷涂WC/Co系列纳米结构涂层研究最多，主要用于高温耐磨领域。

6 微/纳米热喷涂技术的应用前景

利用热喷涂技术组装纳米结构涂层是一项复杂的技术，由于研究开发时间较短，许多涂层还不能达到设计要求，涂层结构颗粒多为100~200 nm左右的亚微颗粒，未真正达到纳米级，涂层致密度也不够高。由于颗粒在室温下产生小尺寸效应的颗粒尺寸是小于100 nm，且颗粒强度总体上遵守Hall-Petch关系——颗粒越小，强度越高。从这个意义上讲，涂层性能还没有突破性进展，利用热喷涂技术生成纳米结构涂层的发展空间还很大。目前，国内还没有完全掌握热喷涂用纳米结构喂料的制备工艺，研究工作还局限在从国外购买纳米结构喂料进行喷涂，在该领域的研究水平与美国等发达国家相比还有较大差距。国内热喷涂纳米颗粒材料的研究尚处于试验研究阶段。但从已有的研究结果来看，用热喷涂技术制备的纳米结构涂层防腐、耐磨性能优异，尤其是在航空发动机方面具有良好的应用前景，涂层的制备成本还限制着该技术的广泛应用。我国也加强了非晶/纳米晶结构涂层的研究力度。相信，不久的将来，在纳米热喷涂基础研究不断深入的前提下，微/纳米颗粒材料热喷涂技术将在我国国民经济建设中发挥重要作用。

编写：徐滨士（装甲兵工程学院）
梁秀兵（装甲兵工程学院）

第 5 章　纳米复合功能涂料技术

1　功能涂料基本概念

功能涂料，通常是指除具有一般涂料的防护和装饰等性能外，还具有如导电、示温、防火、伪装等特殊功能的表面涂饰材料。涂膜的特殊功能主要由功能填料粒子提供，如经过适当的配方设计，涂层可以具有特殊的电磁性能（导电、导磁、电磁屏蔽、吸波）；生物性能（防霉杀菌、防海洋生物粘附）；防腐、耐磨、耐高温等性能等。

在功能材料中，功能涂料以其成本低廉、效果显著、施工方便的特点获得了飞速发展。

与传统意义上的狭义的油漆概念不同，无机、有机和水性涂料制备技术的发展使涂料与塑料、合成橡胶、纤维和胶黏剂并称为五大合成材料。功能涂料研究和制造涉及的学科包括无机化学、有机化学、物理化学、高分子科学、流变学、物理学、机械学、电磁学、生物学、界面科学和计算机科学等。随着社会生产力的发展和生活水平的提高，对功能涂料的品种和质量不断提出了新的要求，从而推动新型功能涂料制备技术、涂层结构表征和性能评价方法向前发展，涂料科学理论体系逐步完善。新品种涂料大规模的生产，为现代工业和人们生活需要提供了可供选择的新型多功能性材料。

2　纳米复合功能涂料

纳米复合涂料，一般是指将纳米颗粒用于涂料中所得到的一类具有抗辐射、耐老化、高剥离强度或其他特殊功能的涂料。

纳米粉体的颗粒小于 100 nm，它所具有的小尺寸效应、表面效应和量子尺寸效应，使其与涂料树脂复合制备的纳米结构涂层具有一系列优异的物理、化学特性。将纳米材料与涂料技术相结合，有利于纳米材料的扩大应用，同时给涂料技术进一步提高创造了条件。纳米材料在涂层中的应用可分为两种情况。

1）纳米颗粒在传统有机涂料中分散后形成的纳米复合涂料。借助于传统涂料制备涂层的技术，针对涂层性能的不同要求，在涂料树脂中添加纳米材料，可以获得纳米复合体系涂料，使传统涂层的功能得到提高，技术上勿需增加太大的成本，工艺相对简单，工业可行性好。这种纳米添加的复合体系涂层很快就可走向市场展示出强劲的应用势头。

2）完全由纳米颗粒组成的纳米涂层材料。由于技术及成本问题，在短期内较难在工业化方面有所突破。

纳米复合涂料必须满足如下两个条件：至少有一相在一个维度上呈纳米级大小；纳米相的存在而使涂料的性能有明显提高或有新功能。

含纳米材料涂层的实施对象既可以是传统材料基体，也可以是粉末颗粒或是纤维，用于表面修饰、包覆、改性或增添新的特性。近几年来，我国一些常用纳米微粒的制备技术已日趋成熟，年生产百吨硅基氧化物、二氧化钛等。采用合理的手段在材料表面制备出纳米结构涂层，将综合各种涂层和纳米材料的优异性能，实现其他材料难以达到的目的。

2.1　纳米改性涂料

纳米改性涂料，一般是指利用某些纳米颗粒的特殊性能对现有涂料进行改性，提高涂料的某些性能，这类涂料叫纳米改性涂料。

纳米材料对传统涂料性能的改善主要体现在以下三方面。

1）改善涂料施工性能　利用填料粒子粒径对流变性的影响，如纳米二氧化硅用于建筑涂料，防止涂料的流挂和解决涂料的储存稳定性等。

2）改善涂料耐候性性能　利用纳米颗粒对紫外线的吸收性，如用纳米二氧化硅、纳米二氧化钛和纳米氧化锌，可以制得耐候性建筑外墙涂料、汽车面漆等。

3）改善涂料力学性能　利用纳米颗粒比表面积大，纳米颗粒与树脂之间强大的界面结合力，可以提高涂层的强度、硬度、耐磨性、耐刮伤性等，而且由于纳米颗粒对可见光可透，可以保证涂层的透明性，利用其特性可以制备高耐刮伤性汽车涂料、家具漆等纳米涂料。

2.2　纳米结构涂料

纳米结构涂料，一般是指利用某些特殊设备和工艺所制备的、结构大部分或完全是纳米量级材料构成的涂料。

2.3　纳米颗粒填充复合功能涂料

纳米复合功能涂料，是指纳米颗粒在传统有机涂料中分散后形成的使传统涂层的功能得到提高的纳米复合涂料。

借助于传统涂料制备涂层的技术，针对涂层性能的不同要求，在涂料树脂中添加不同纳米材料，可以获得纳米颗粒填充复合功能涂料。

纳米颗粒填充复合功能涂料主要有以下几类：

1）超硬、耐磨纳米复合涂料；
2）减摩、自润滑纳米复合涂料；
3）抗氧化、耐高温、隔热、阻燃纳米复合涂料；
4）电磁纳米复合涂料；
5）耐介质腐蚀纳米复合涂料；
6）防护纳米复合涂料；
7）装饰纳米复合涂料。

含纳米材料涂层及其制备技术随着纳米材料的发展而发展。鉴于表面涂层所具备的特性和潜在的功能，都靠纳米材料去加以开创、提高，在纳米材料的制备合成技术不断取得进展和基础理论的日趋完善基础上，纳米功能涂层会有更快的发展，应用面将遍及多个领域。

根据涂料的功能和用途可把纳米颗粒填充复合涂料分为纳米复合抗紫外线涂料、纳米抗菌涂料、纳米复合电磁波屏蔽涂料、纳米隐身涂料、纳米防腐涂料等。

3　涂料用纳米颗粒填料及在树脂中的分散问题

3.1　纳米颗粒填料

纳米颗粒填料是指线度处于 1～100 nm 之间的单个粒子或粒子的聚合体，构成它的物质可以是元素，也可以是化合物。纳米颗粒的形态可以是球型、板状、棒状、角状或海绵状等。纳米颗粒填料按照其基本特征和制取的难易程度可以分为：线度为 10～100 nm 的大纳米颗粒填料；线度为 2～10 nm的中纳米颗粒填料；线度为 1～2 nm 的小纳米颗粒填料。

由于纳米颗粒填料的线度介于微观的原子、分子和宏观物体之间，其结构和特性既不同于微观的原子和分子，也不同于宏观物体，具有独特的特征。

纳米颗粒填料大多数为理想单晶，当粒子尺寸增大到 60 nm 时，可以观察到孪晶界、层错和位错等的出现。此



外，纳米颗粒也可以呈非晶态或各种亚稳相。从本质上说，纳米颗粒是由有限数量的原子或分子组成的、保持原来物质的化学性质并处于亚稳状态的原子团或分子团。

涂料用纳米颗粒填料的种类主要有金属、合金、氧化物、氮化物、碳化物、磷化物、钛酸盐、硼酸盐等。根据不同的功能要求，可以选用不同的纳米填充颗粒。

纳米颗粒填充对塑料、橡胶等有机高分子材料具有增韧、增强作用，在涂料中也有类似的力学性能改善行为。例如各向异性分散的纳米层状硅酸盐可以提高酸酐固化的环氧树脂的韧性。纳米 SiO_2 添加到紫外光固化涂料中可以提高涂料的硬度，耐刮擦性能等。纳米 $CaCO_3$ 可提高聚氨酯的强度、硬度等。由于纳米 SiO_2 粒子的加入，纳米 SiO_2/环氧树脂复合涂层的冲击强度、拉伸强度、断裂伸长率等性能在一定范围内有较大提高，这说明纳米 SiO_2 粒子起到了增强增韧作用。它突出了纳米颗粒优良的填充特性，使材料力学性能得到了较大的提高。可以认为：对于纳米级粒子来说，因其粒径很小，比表面积大，表面层内原子所占比例大，故可以与聚合物充分地吸附、键合，增强了粒子与基体的界面粘合，有利于应力传递，因而可承担一定的载荷，具有增强增韧的能力，可改善物体表面的耐磨性和抗重载性能。

3.2 纳米颗粒填料在树脂中的分散技术

纳米颗粒填充复合涂料的开发研究中的关键问题是如何保证纳米微粒在涂料中的有效分散稳定和纳米微粒在涂料中的贮存稳定性。纳米微粒如果分散不好，不仅达不到预期的目的，还有可能破坏涂料系统的稳定性。如果纳米微粒在涂料贮存过程中发生沉降，会严重影响涂料的施工性能。

纳米颗粒在涂料聚合物中的分散，就是将纳米颗粒的团聚体分离成单个纳米颗粒或者为数不多的纳米颗粒的小团聚体均匀分布在有机介质中的过程。当把纳米颗粒浸入有机介质时，因纳米颗粒的作用能强大，极易产生团聚。高极性的纳米材料在低极性高分子树脂中的均匀分散是纳米复合涂料制备的关键技术，是制约获得高性能涂层的关键因素。纳米颗粒在有机涂料中的均匀分散可通过改变制备工艺、纳米颗粒表面改性、加入助分散剂等方法来解决。

对于溶剂型涂料，纳米颗粒相的引入可以通过纳米粉末的填充或纳米颗粒分散液的复合来进行。纳米颗粒可以在树脂合成阶段加入，也可以在涂料配制时加入。分散的方法可以是使用超声波将纳米微粒预分散在涂料溶剂中或将纳米颗粒、涂料树脂和溶剂混合进行高能球磨，制备纳米浆料后，再分散到树脂中。

对于水性涂料，纳米颗粒一般先配制成水分散液，再与乳液或树脂水溶液复合，另外也可以先将纳米颗粒制成有机－无机复合乳液，再配制成涂料。但是，不管哪一种分散方法，单靠机械力的方法来分散纳米颗粒的效果是非常有限的，因此纳米颗粒的表面改性几乎是必需的，以改善其与单体、涂料用树脂或有机溶剂、水之间的相容性。

总之，增加纳米颗粒和涂料成膜物质或其他组分的混合均匀性，防止其进一步团聚、絮凝是保持涂料具有指定的特殊功能的重要环节。

4 涂料制备设备

纳米复合涂料的制备是研究纳米复合涂料性能及其应用的基础，其制备方法一直是该领域的研究热点。纳米颗粒在有机涂料中的均匀分散与稳定是成功制备纳米涂料的关键。纳米颗粒在有机涂料中的均匀分散与稳定，可通过改变制备工艺、纳米颗粒表面改性、加入助分散剂等方法来解决。

纳米复合涂料的制备可以分为两种情况：一种是纳米颗粒在有机涂料中的填充，这类纳米复合涂料制备的关键在于纳米颗粒在涂料中的良好分散；另一种是高体积分率的纳米粉末与聚合物、溶剂的复合。这种纳米复合涂料制备的关键在于纳米颗粒的制备和附着力优良的粘结剂的选择。

纳米复合涂料的制备方法主要有以下四种。

1）共混法，包括纳米颗粒与树脂溶液的共混复合或与树脂乳液的共混复合。

2）溶胶凝胶法，包括纳米颗粒在单体或树脂溶液中的原位生成。

3）原位聚合法，即纳米颗粒直接分散在单体中，聚合后生成纳米涂料。

4）插层法，即通过单体或聚合物溶液进入无机纳米层间，制得纳米涂料。

纳米复合涂料的主要制备设备有以下几种。

1）超声波分散设备。

2）高速分散机，高速分散机分散纳米微粒效果较好，其分散强度取决于高速分散机的转盘线速而不是分散时间。

3）高速搅拌设备。

4）研磨设备，包括球磨机、三辊研磨机等。

5）干燥等设备。

6）涂料性质及性能测定设备。

根据要制备涂料的不同工艺和性能要求，来选择合适的涂料制备设备。可使用现行的涂料生产设备，如砂磨机、球磨机、高速分散机等，重点在于选择合适的工艺条件，如分散时间和分散方法等，以使纳米颗粒能均匀稳定地分散于基料中，充分发挥纳米微粒在涂料中的作用。而且不应只考虑暂时的分散效果，应考虑长期的流变性和细度、使用。

例如，当制备纳米颗粒填充复合耐磨涂料时，可用三辊研磨机先制成含有 8%左右的纳米微粒浆料，然后用树脂和稀释剂稀释到所需纳米微粒浓度；或用球磨机先分散 48 h 制备 6%左右含纳米颗粒浆料；也可先预分散至 6%的浆，稀释到 2.5%后再使用砂磨机分散。

5 涂料结构及性能表征

涂料的结构和性能主要由涂膜表现出来，这就决定了涂料的性能表征既包括涂料产品的性能和涂料的施工性能，又包括涂膜的物理力学性能和涂膜的特殊保护性能。

涂料产品的性能包括：涂料外观和透明度、颜色、涂料密度、不挥发物、涂料黏度、涂料细度、涂料储存稳定性等。

涂料的施工性能包括：涂料遮盖力、涂料使用量、流平性、干燥时间、打磨性等。

涂膜的物理力学性能包括：漆膜光泽、漆膜颜色及外观、漆膜厚度、漆膜硬度、漆膜柔韧性、漆膜耐冲击强度、漆膜附着力、漆膜耐磨性等。

涂膜的特殊保护性能包括：漆膜耐水性、漆膜耐热性、漆膜耐寒性、漆膜耐湿热性、漆膜耐霉菌性、漆膜耐化学腐蚀性、漆膜耐候性等。

纳米涂料的一般传统性能完全可以凭借传统的涂料检测手段来表征，即传统的涂料检测手段对纳米复合涂料仍然有很大作用。但由于纳米复合涂料中的纳米微粒极其微小，传统的涂料检测手段很难全面地揭示纳米复合涂料的特性，必须使用更先进的检测手段，才能全面了解纳米复合涂料的性能。表 13.5-1 列出了传统的涂料检测国家标准。

用于表征纳米晶材料的研究方法可以引入纳米复合涂料的研究中，主要有“直接”的显微技术，包括高分辨透射电镜（HRTEM）、扫描隧道显微镜（STM）、场离子显微镜（FIM）等。不太“直接”的分析技术有电子和 X 射线以及中子衍射技术。还有“间接”的光谱工具，如扩展的 X 射线吸收精细结构、核磁共振、拉曼光谱和穆斯堡尔谱、正电



子寿命谱等。此外，还有示差扫描库仑仪、质谱仪、X 射线、荧光仪、原子吸收光谱、俄歇电子谱仪和氢吸收等。在上述技术中，最重要的是高分辨透射电镜（HRTEM）、场离子显微镜（FIM）和扫描隧道显微镜（STM）。利用 TEM 可以准确清楚地了解纳米颗粒在纳米复合涂料中的分散情况。TEM 还可用于纳米微粒包覆改性的研究。应用原子力显微镜（AFM）还可以对纳米复合涂料的表面性能进行研究。

表 13.5-1　传统的涂料检测手段

项　目	采用国家标准	说　明
颜色及外观	GB/T 1721—1979	清漆、清油及稀释剂外观和透明度测定法
黏度	GB/T 1723—1993	涂料黏度测定法
不挥发分	GB/T 6751—1986	色漆和清漆　挥发物和不挥发物的测定
密度	GB/T 6750—1986	色漆和清漆　密度测定
涂料状态	GB/T 6753.3—1986	涂料贮存稳定性试验方法
干燥时间	GB/T 1728—1979	漆膜/腻子膜干燥时间测定法
漆膜颜色	GB/T 9761—1988	色漆和清漆的目视比色
附着力	GB/T 1720—1979	漆膜附着力测定法
耐冲击性	GB/T 1732—1993	漆膜耐冲击测定法
柔韧性	GB/T 1731—1993	漆膜柔韧性测定法
铅笔硬度	GB/T 6739—1996	涂膜硬度铅笔测定法
耐水性	GB/T 1733—1993	漆膜耐水性测定法
耐盐水	GB/T 1763—1979	漆膜耐化学试剂性测定法
耐汽油	GB/T 1734—1993	漆膜耐汽油性测定法
耐二甲苯	GB/T 9274—1988	色漆和清漆耐液体介质的测定
耐湿热	GB/T 1740—1979	漆膜耐湿热测定法
耐盐雾	GB/T 1771—1991	色漆和清漆耐中性盐雾性能的测定
耐人工老化	GB/T 1865—1997	漆膜老化（人工加速）测定法
漆膜制备	GB/T 1727—1992	漆膜一般制备法
耐冷热冲击	TB/T 2393—1993	耐冷热交替法
焊接工艺	GB/T 5117—1995	涂料焊接工艺、力学性能、焊缝金相组织

高技术设备对涂料的要求是向高性能、高档次、功能化发展。纳米颗粒填充复合功能涂料已成为涂料家族中的新成员，传统涂料的理论需要补充和完善，纳米复合涂料的新理论和新机制需要建立。纳米复合涂料在这些新理论、新机制基础上将朝特殊化、功能化、多元化、高级化的方向发展。

6　纳米复合功能涂料应用

6.1　纳米复合抗紫外线涂料

太阳光中大部分为可见光（光波在 400 ~ 800 nm 之间，约占 40%）和红外光（波长在 800 ~ 3 000 nm 之间，约占 55%），少量的为紫外线（波长在 290 ~ 400 nm 之间，约占 5%）。但这种紫外线对聚合物有着巨大的破坏作用，它所具有的能量足以破坏聚合物的化学键，引发自动氧化反应造成老化降解。纳米 TiO_2、纳米 SiO_2、纳米 ZnO、纳米 Fe_2O_3 等是优良的抗紫外线填充材料，可以明显地提高材料表面涂料的耐老化性能。这是由于纳米颗粒粒径小，对不同波长的光线会产生不同的吸收、反射、散射等作用引起的。纳米颗粒的粒径远小于可见光的波长（400 ~ 750 nm），具有透过作用，从而保证了纳米复合涂料具有较高的透明性，在军用飞机座舱有机玻璃表面使用效果非常好。纳米 TiO_2 作为一种良好的永久性紫外线吸收剂，还能散射和屏蔽紫外线。用含有 0.5% ~ 4%纳米 TiO_2 的透明涂料，可使木器不被紫外线损害；用于配制耐久型外用透明面漆，用于保护飞机、坦克、舰艇表面涂层，提高涂料的耐候性。针对高原部队和装备，含有部分纳米二氧化钛的涂料可有效防止紫外线的危害。利用纳米对红外线的吸收作用，将其涂敷在织物上，制成军服，不但可以提高衣服的保暖性，而且可以提高士兵夜间行走的保密性。

纳米 SiO_2 具有极强的紫外反射，对波长 400 nm 以内的紫外光反射率达 70% 以上，在涂料中能形成屏蔽作用，达到抗紫外老化和热老化的目的，同时增加涂料的隔热性、提高涂膜的固化速度、涂膜硬度、附着力和低温下的热稳定性，它是一种良好的涂料抗老化添加剂。将纳米 SiO_2 颗粒充分、均匀地分散到涂料树脂中，可改善复合材料的性能。将纳米 SiO_2 添加到环氧树脂涂料中，在结构上完全不同于粗晶 SiO_2 添加的环氧树脂涂料。粗晶 SiO_2 一般作为补强剂加入，它主要分布在高分子材料的链间，而纳米 SiO_2 由于表面严重的配位不足、庞大的比表面积等特点，使它表现出极强的活性，很容易和环氧环状分子的氧起键合作用，提高了分子间的键力。与粗晶 SiO_2 相比，表现出很好的流动性，从而使纳米 SiO_2 添加的环氧树脂材料在强度、韧性、延展性等方面都有大幅度的提高。同时纳米 SiO_2 可以强烈地反射紫外线，加入到环氧树脂中可以大大减少紫外线对环氧树脂的降解作用，从而达到延缓材料老化的目的。

由于纳米 SiO_2 特有的三维硅石结构，庞大的比表面积，



表面严重的配位不足，表现出极强的活性，以致对色素粒子的吸附力很强，紧紧包裹在色素粒子的表面，形成屏蔽作用，大大降低了因紫外光的照射而造成的色素衰减（尤其是对装备表面的迷彩涂料），而纳米 SiO_2 粒子被充分、均匀地分散在介质中形成的分散相是透明的，对色彩无丝毫影响，既可提高颜料悬浮性，又能保持涂料颜色长久不变。

由此可见，添加纳米 SiO_2 后，涂料的"颜料悬浮"性能差、抗老化性差、触变性差和粗糙度不低等问题都会得到很好的解决。

纳米 ZnO 无论对 UVA（长波 320 ~ 400 nm），还是对 UVB（中波 280 ~ 320 nm）都有屏蔽作用。纳米 Fe_2O_3 能够保持涂层良好的透明性，与其他紫外吸收剂相比，具有优良的性能。

6.2 纳米复合热障涂料

以纳米二氧化锆为基体，添加适量纳米 Y_2O_3、MgO、CaO、CeO、Yb_2O_3 形成热传导率低、抗氧化、耐热冲击的表面层，它能阻止外界热量向基体金属传递，提高基体的工作温度。

热障涂料在航空航天上，在燃气发动机汽轮机叶片上，在发动机燃烧室上有着广阔的应用前景。

6.3 纳米复合电磁涂料

（1）纳米复合隐身涂料

隐身技术也称为目标特征信号控制技术，雷达波吸收涂料是实现隐身技术的重要技术手段之一。

雷达波吸收涂料是指能有效地吸收入射雷达波并使其散射衰减的功能涂料。用雷达发射电磁波可以探测飞机；利用红外探测器可以发现发射红外线的物体。目前，隐身涂料研究已成为现代军事对抗中的一种手段，电磁波吸收涂料、电磁波屏蔽涂料已开始在隐身飞机上涂装。

纳米材料具有极好的吸波特征，同时具备了宽频带、兼容性好、质量小和厚度薄等特点，美、俄、法、德等国家都把纳米材料作为新一代隐身材料加以研究。可用作雷达波吸收剂的纳米粉体有：纳米金属（Fe、Co、Ni 等）与合金的复合粉体、纳米氧化物（Fe_3O_4、Fe_2O_3、NiO_2 等）粉体、纳米碳管和纳米蠕虫状石墨、纳米碳化硅等。这些超微粉在细化过程中处于表面的原子数越来越多，增大了纳米材料的活性。在微波场的辐射下，原子和电子运动加剧，促使磁化，使电子能转化成热能，从而增加了对电磁波的吸收。

纳米微粒对红外和电磁波有隐身作用基于以下两方面。

1）纳米微粒尺寸远小于红外及雷达波长，对波的透过率比常规材料要强得多，大大减少波的反射率，使得红外探测器和雷达接收到的反射信号变得很微弱，从而达到隐身作用。

2）纳米微粒材料的比表面积比常规材料大得多，使得红外探测器和雷达得到的反射信号强度大大降低，因此很难发现被探测目标，而起到隐身作用。

国外用纳米级铁粉、镍粉和铁氧体粉已成功配制了军事隐身涂料，涂到飞机、军舰、导弹等武器装备上，使该装备具有隐身功能。法国研制出一种宽频微波吸收涂层，这种吸收涂层由黏接剂和纳米级微粉填充材料组成。这种由多层涂膜叠合而成的结构具有很好的磁导率，在 50 MHz ~ 50 GHz 内具有良好的吸波特性。美国花上亿美元研制了一项顶级绝密技术——纳米雷达吸波涂料，对雷达波的吸收率大于 99%。每辆坦克只需花 5 000 美元，就可获得涂层薄、吸波率高、吸收波带宽的隐身涂层，具有极高的军事利用价值。采用金属、铁氧体等与聚合物形成的复合涂层和采用多层结构的复合涂层，能吸收和衰减电磁波和声波，从而达到电磁隐身和声隐身的作用，这在潜艇等军事领域有广阔的应用前景。

（2）纳米复合电磁波屏蔽涂料

电子设备向外辐射的电磁波带有大量的信息，可能给政治、军事、外交、经济等领域造成不可估量的损失。实验表明，如果不采取任何防范措施，对于计算机的视频显示单元（Video Display Unit），电磁辐射的接收距离可达几百米。只用一台黑白电视机、一个方向性天线和一台天线放大器，对于某些类型的 VDU 辐射出来的信息截收距离可达 1 000 m，如果用尖端的接收和解码技术设备，则截收的最大距离就更远。经研究表明，计算机除 CRT 阴极射线管以外，其他部分如主机、键盘、打印机、电缆及其接口等在工作时也是电磁泄漏的主要部位，辐射频率从低频到高频，波源有磁场波、电场波及电磁波等。这些带有大量信息的电磁波一旦被截获会造成各种信息的严重泄密，给国家政治、军事、经济等造成重大损失。现代战争中电子设备高度密集，伴随出现第四维战场——电磁战空间，其中防信息泄密是作战取胜的重要保证。军事专家认为到 2020 年，地面战争的关键是"在收集和保护信息上占优势"，在这一较量中，电子设备的防电磁波泄漏具有决定性作用。

纳米电磁屏蔽材料，是纳米技术的另一重要应用。利用具有优异导电性能的金属纳米颗粒 Ag、Cu、Ni 和具有半导体特性的纳米氧化物粒子如 Cr_2O_3、Fe_2O_3、TiO_2、ZnO 和磁性材料如纳米 Co/Ni 合金、Fe_3O_4 等填充到树脂中做成涂料，由于具有较高的导电、导磁特性，因而能起到电磁屏蔽作用。在军用计算机等电器外壳电磁屏蔽涂料方面有着广阔的应用前景。

6.4 纳米复合抗静电涂料

具有高阻抗的高分子材料在制品加工和最终使用过程中，由于静电荷积累会造成许多缺陷，甚至会造成灾害。对高分子材料进行抗静电处理的方法有两种：①将抗静电剂与有机高分子熔炼共混，制成能抗静电的高分子材料制品。②制备复合抗静电涂料，即添加型抗静电涂料，并用喷涂或刷涂方法在高分子材料制品上涂覆抗静电涂料。

添加型复合抗静电涂料的制备方法有两种。一是在涂料中加入抗静电剂，依靠抗静电剂不断释放涂层中静电，达到防静电目的，由于受诸多因素的影响，涂料性能不稳定。二是在涂料中加入导电填料，通过导电填料的彼此接触成为网链状结构而产生导静电性，从而达到防静电目的，这类涂料具有性能稳定、导静电性持久和工艺简便的特点。

传统的添加型复合抗静电涂料的填料主要有：金属类的银、镍、铜；非金属类的炭黑和石墨；金属氧化物类的氧化钛、氧化锡、氧化锌；复合类的包覆型填料，如金属 - 金属、金属 - 非金属、金属 - 陶瓷等。一般家用电器外壳是由树脂加炭黑的涂料喷涂而形成的一个光滑表面，依靠炭黑的导电作用而起到静电屏蔽作用。纳米复合抗静电屏蔽材料，用于家用电器和其他电器，具有更好的静电屏蔽作用。如用 n-Fe_2O_3、n-TiO_2、n-Cr_2O_3、n-ZnO、n-Sn_2O_3、n-SnO_2 及纳米碳管等复合作为抗静电屏蔽涂料的填料。

6.5 纳米复合抗菌防污涂料

抗菌防污涂料，是指能杀菌、抑菌、除菌、防腐、防霉及消毒等抑制微生物的作用的一类功能性涂料。在涂料制备时加入纳米抗菌剂，可制得纳米复合抗菌防污涂料。

纳米抗菌粉已实现工业化生产，将纳米抗菌粉应用于涂料中，涂覆于纤维织物中，可制成新一代抗菌保洁内衣；涂覆在卫生洁具、室内空间、用具、医院手术间和病房的墙面、地面等，起到杀菌保洁效果。纳米 TiO_2 具有高的光催



化性，是一种光催化半导体抗菌剂。它作为一种 n 型半导体，其禁带宽度相当于波长 400 nm 光的能量，在波长小于 400 nm 的光照射下，能吸收能量高于其禁带宽度的短波光辐射，产生电子跃迁，价带电子被激发到导带，形成空穴－电子对，并将能量传递给周围介质，诱发光化学反应，具有光催化能力。它可破坏有机物中的 C—C 键、C—H 键、C—N 键、C—O 键、N—H 键、H—O 键，因此具有高效的分解有机物能力，可用于杀菌、除臭及消毒。纳米 TiO_2 抗菌的主要特点如下。

1）只需微弱的紫外光照射，如荧光灯、阴天的日光等就可激发反应。

2）TiO_2 仅起到催化作用，自身不消耗，理论上可永久性使用，对环境无二次污染。

3）它可将有机物分解为无害的 CO_2 及水，这样既能杀灭微生物，也能分解微生物赖以生存繁衍的有机营养物，达到抗菌目的。

4）纳米 TiO_2 对人体安全无害。如采用聚硅氧烷、锐钛级纳米 TiO_2、填料和溶剂复合可制得大气环保涂料，能将大气中的 NO_x 转化成硝酸，可涂覆在高速公路、桥梁、建筑物的表面上。

6.6 纳米复合透明耐磨涂料

透明材料在使用过程中极易结雾，给使用者带来极大不便，防雾透明涂层是防止其雾化的有效手段，PVA 是水溶性高分子材料，不能单独作为防雾透明涂层，含有 TEOS 的涂层在固化过程中会生成纳米 SiO_2，纳米 SiO_2 会增加涂层的硬度、耐磨性和耐水性，从而使形成的涂层具有透明耐磨性。

6.7 纳米复合阻燃涂料

纳米复合阻燃涂料，又称防火涂料，它除了具有保护和装饰功能外，还具有如下特殊功能：

1）防燃功能，能防止底材被火焰点燃；

2）阻燃功能，阻止底材的燃烧或迟滞燃烧的发展；

3）隔热功能，使底材与热源隔离，避免温升过高造成功能的下降或散失。

纳米复合阻燃涂料按照防火原理可分为发泡型纳米复合阻燃涂料（难燃涂料）和非发泡型纳米复合阻燃涂料两类。

纳米复合发泡型阻燃涂料在成膜后，在火焰或高温作用下，涂层剧烈发泡炭化，形成一个比原膜厚大几十倍甚至几百倍的难燃的海绵状炭质层，它可以隔断外界火源对底材的加热，从而起到阻燃作用。其常用颜填料为纳米钛白粉、纳米氧化锌等。

纳米非发泡型阻燃涂料的阻燃原理是：涂层本身具有难燃性或不燃性，能阻止火焰的传播；在火焰或高温作用下，能分解出不燃烧的气体，稀释氧和可燃气体，抑制燃烧产生；在火焰或高温作用下，形成致密的、不燃的无机"釉膜层"，能有效隔绝氧气，在一定时间内有一定的隔热作用。其常用颜填料为纳米三氧化二锑、氢氧化铝、二氧化钛、二氧化硅、碳酸钙、氧化锌等纳米材料。

防火涂料在公用建筑、车辆、轮船、飞机等交通工具上，在电器电缆、包装等方面得到了广泛应用。

防火涂料的研究以纳米复合发泡型阻燃涂料为主，重点提高其防火性能、耐水性能、装饰性能。透明性好、实用性强的阻燃涂料也是目前发展的方向。

虽然目前纳米复合涂料已得到了广泛的发展，但仍然存在几个问题。

1）要达到精确地调节和控制纳米颗粒组成和化学计量比，以及粒子的粒度和形状，都还有相当大的困难；要制造成分准确、粒度均匀、表面官能团稳定的高质量超微粉还有一定困难，其收集与存放也存在问题。

2）在纳米颗粒的表面改性时，进行分子设计要涉及到几个原子层界面与性质的控制，与有机相间的有效结合还需进一步探索。

3）纳米颗粒在涂料聚合物中的分散方法还有待进一步的探索和研究。目前还仅能在几种有限的聚合物体系中成功地制备纳米复合材料。

7 纳米复合功能涂料研究进展

7.1 纳米复合激光涂料

激光熔覆法是一种新型的表面改性技术，与常规涂层技术相比有许多优点。按照熔覆材料加热的方式不同，激光熔覆技术可以分为一步法和两步法。随着粉末输送装置的研制，一步法得到了广泛应用，即随着激光的移动，将粉末直接送到熔池内的方法。由于激光直接照在粉末材料上，能量可利用率高，涂层稀释率易于控制，加工效率高。研究表明：利用激光的快速加热和冷却，能抑制纳米晶粒的迅速长大，在 45 钢表面得到了纳米涂层。在熔渗纳米 Al_2O_3、纳米 TiAl 后，钢的硬度、耐腐蚀性都有明显提高。

激光合金化引入固态合金元素的方法与激光熔覆法基本相同。其差别在于，前者是在基材的表面熔融层内加入合金元素，从而形成以基材为基的新的合金；后者是粉末材料完全熔化，而基材的熔化层极薄，因此，对覆层的成分影响很小。经研究表表明，在退火态 45 钢表明用激光合金化方法处理碳纳米管涂层后，纳米管中的部分碳与 45 钢中的铁生成 FeC_3，经过进一步热处理后，硬度可以达到 70HRC，耐磨性极大改善。

7.2 纳米复合界面涂料

采用纳米技术可制成纳米界面涂料，其涂膜界面可为超双亲性二元协同界面（既亲水又亲油），超双疏性二元协同界面（既疏水又避油）。将超双疏性二元协同界面（既疏水又避油）涂料涂于军用光学玻璃表面，任何油质、水、灰尘等都不能存留，可保持玻璃表面一尘不染，是卫星照相窗口和光学镜片优异的表面处理材料。

超双疏性二元协同界面（既疏水又避油）涂料的作用原理是：在特定的表面上建造纳米尺寸几何形状互补的结构，由于在纳米尺寸低凹的表面可使吸附气体原子稳定存在，在宏观表面上相当于有一层稳定的气体薄膜，使油或水无法与材料表面直接接触，从而使材料的表面呈现超双疏性。

超双疏性二元协同界面（既疏水又避油）涂料在纺织服装、建材、包装材料等领域具有广阔的应用空间。

将超双亲性二元协同界面（既亲水又亲油）或超双疏性二元协同界面（既疏水又避油）纳米界面涂料，用于人戴的眼镜、浴室内的大镜子、汽车挡风玻璃等，可防止水雾或水滴的产生；用在吸油烟机等设备上，可以防止油滴的粘结和停留。

高硬度的纳米颗粒复合制作的涂料，涂层形成理想的微观相态结构，提高了材料的耐磨性。在各种防腐蚀技术中，涂料防腐蚀技术应用最广泛。填充纳米 Zn、FeP 材料的涂层可以提高基体的腐蚀防护能力。改变纳米涂层的组成和特性，得到光致变色、温致变色、电致变色等效应，产生特殊的防伪、识别手段。80 nm 的氧化钇可作为红外屏蔽涂层，反射热的效率很高。

7.3 纳米复合高强度涂料

由于纳米颗粒具有微细组织，表面能大，纳米碳化物、



纳米氮化物、纳米氧化物和纳米碳氮化物粒子的强度高、硬度大。由高硬度的纳米颗粒复合制作的涂料涂层形成理想的微观相态结构，提高了材料的表面强度。

总之，纳米颗粒因其粒径很小，比表面积大，表面层内原子所占比例大，故可以与聚合物充分地吸附、键合，增强了粒子与基体的界面粘合，有利于应力传递，因而可承担一定的载荷，具有增强增韧的能力，可改善设备表面的耐磨性和抗重载性能。不同的纳米颗粒赋予涂层不同的功能，从而满足不同的应用要求。这些特性是传统涂料所不能达到的。

编写：吴行（装甲兵工程学院）



第 6 章　纳米润滑材料

自 20 世纪 80 年代纳米材料问世以来，因其在电、力、磁、热、光及化学和腐蚀学等领域表现出的与体相材料炯然不同的特性，国内外学者在寻求新型润滑材料过程中，注意到了纳米材料在摩擦学领域中所表现出的特殊性能。纳米材料具有比表面积大、高扩散性、易烧结性、熔点降低等特性，因此以纳米材料为基础制备的新型润滑材料应用于摩擦系统中，将以不同于传统润滑材料的作用方式起到减摩抗磨作用。纳米粒子因粒度小而更容易进入摩擦表面，形成具有一定厚度的表面膜，使摩擦副表面能很好地分离，提高抗磨减摩效果。更重要的是这些新型纳米润滑材料因其较高的表面活性，能够直接吸附到摩擦零件表面的划痕或微坑处起到修复作用，或者通过摩擦化学反应产物实现表面损伤的自修复。

新型纳米润滑材料不仅可以减少机械装备的摩擦磨损，提高机械效率，而且可以实现零部件磨损表面的自修复，从而达到延长装备的使用寿命、减少维修次数、降低运行和维修费用、节约能源和材料的目的。

1　纳米润滑材料的摩擦学作用机理

纳米粒子作为润滑材料的研究尚处于起步阶段，其作用机理还没有真正研究清楚，本书所介绍的纳米润滑材料摩擦学机理只是对现有研究成果的总结。

1.1　沉积膜作用机制

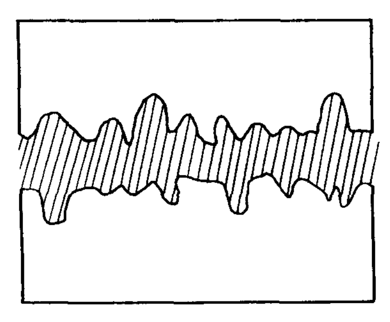
摩擦过程中油润滑条件下纳米粒子受两种因素作用会向摩擦副表面迁移。一是因摩擦产生的微区高温会引起强度高于体相的分子涨落，增强的分子涨落有利于不定向迁移，不定向迁移增加了纳米粒子向摩擦副表面迁移的机会；二是因摩擦副产生外逸电子等使摩擦副表面的界面电场强化，强化的界面电场会产生强化的磁场，表面微弱电磁场的存在，对表面吸附有强极性小分子的纳米粒子，特别是磁性纳米粒子而言，无疑会增加其在摩擦副表面富集的机会；三是处于摩擦副近表面的纳米粒子使表面含纳米粒子的润滑油膜黏度增大，载荷大时油膜会成为黏度很大的半固体膜，这种润滑油膜或半固体膜因黏度大，从而大大减少了它与体相介质发生物质交换的可能性。在这种情况下润滑油膜中的纳米粒子在反复摩擦下，锚固于其表面的分散剂和少量极性小分子会产生脱附，从而加速了纳米粒子的集聚，并进而沉积在摩擦副表面的机会。

1.2　润滑膜增强机制

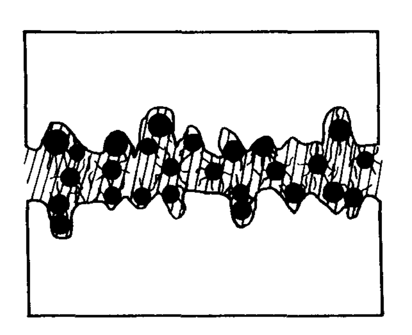
任何润滑油都具有一定的粘压特性，当位于摩擦副之间的油膜承受载荷压力作用时其黏度增大，油膜会被稠化，甚至变为具有相当触变强度的类固体膜。当润滑油膜中弥散分布有表面锚固聚合物的无机纳米粒子时，纳米粒子在油膜中的弥散分布将使：①油膜黏度增大，厚度增加，触变强度上升；②粒子表面锚固的聚合物使油膜的韧性和强度增加。以上两因素均有利于改善油品的抗磨减摩性能和承载能力。

1.3　填充条件修复作用机制

摩擦副表面具有如图 13.6-1 所示的大小不等的微坑，如果表面微坑大小和纳米粒子一样也在纳米级，那么沉积或吸附在微坑的纳米粒子，或在摩擦过程中被带入纳米级微坑的纳米粒子就有可能在承载条件下被嵌入在微坑中，从而实现纳米级微坑的条件修复。如图 13.6-2 所示，对表面粗糙的摩擦副而言，纳米粒子的填充条件修复对摩擦学性能改善作用较小，因为摩擦副在承载时接触面只占整个摩擦副表面很小的一部分，因而对摩擦学性能有贡献的仅仅只有接触面的填充条件修复。以上分析表明：①摩擦副表面越光滑平整，承载时接触面越大，纳米粒子的填充条件修复对改善摩擦学性能贡献越大；②在保证纳米粒子分散性和分散稳定性的前提下，对具有一定粒径分布的纳米粒子，有利于填充大小不同的纳米级微坑，实现更大程度的填充条件修复。



(a) 含微孔的摩擦副表面二维模型



(b) 纳米颗粒填充摩擦副微孔的二维模型

图 13.6-1　纳米粒子填充条件修复摩擦副表面微坑模型图

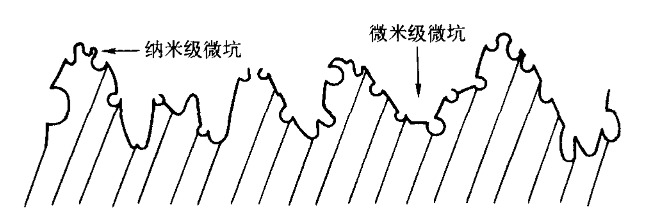
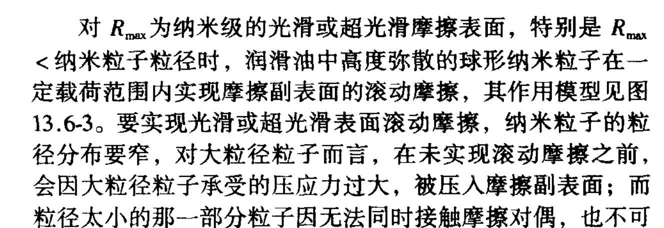


图 13.6-2　摩擦副表面形貌二维示意图

1.4　表面优化作用机制

把分布很窄的纳米粒子添加到润滑油中作磨光材料本身就是一种精密抛光方法，可加工表面粗糙度为 0.1～1 nm RMS 的超光滑表面。油介质中纳米粒子在摩擦过程中也会对摩擦副表面产生机械抛光作用，光滑的摩擦表面，不但摩擦系数会更低，且承载时接触面的压应力会更小，因而可相应地提高油品的承载能力。对粗糙表面的摩擦副而言，纳米粒子的机械抛光作用对改善油品摩擦学性能不会太明显，因为纳米粒子相对于表面凸峰而言太小，它只能通过对表面原子产生原子级弹性破坏等作用抛光摩擦副表面的纳米级凸峰。因此表面粗糙度越小、越光滑的摩擦副，油品中纳米粒子的添加对其摩擦学性能的改善越显著。另需说明的是，纳米粒子对表面的抛光作用和摩擦过程中因磨损产生的、使表面粗糙度增大的作用是一动态过程，前者是一个缓慢过程；对苛刻摩擦条件下的粗糙表面，磨损可迅速发生，但对粗糙度较小的光滑表面，由于压应力小，如果不是摩擦学条件特别苛刻，磨损也是十分缓慢的。对添加有纳米粒子的油品，摩擦副负载使用一段时间后其表面粗糙度水平与载荷、摩擦副本身的表面状况、油品摩擦学特性、作用时间、纳米粒子的物



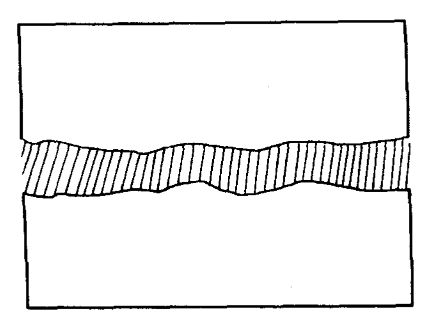
理特性等有关。对低载荷、光滑或超光滑摩擦副，处于良好润滑介质中的刚性球形纳米粒子，对改善摩擦副表面平整性是有利的。

1.5　光滑或超光滑表面滚动摩擦作用机制

对 R_{max} 为纳米级的光滑或超光滑摩擦表面，特别是 R_{max} < 纳米粒子粒径时，润滑油中高度弥散的球形纳米粒子在一定载荷范围内实现摩擦副表面的滚动摩擦，其作用模型见图 13.6-3。要实现光滑或超光滑表面滚动摩擦，纳米粒子的粒径分布要窄，对大粒径粒子而言，在未实现滚动摩擦之前，会因大粒径粒子承受的压应力过大，被压入摩擦副表面；而粒径太小的那一部分粒子因无法同时接触摩擦对偶，也不可能参与滚动润滑。

1.6　表面自修复作用机理

纳米粒子在油润滑介质中作为自修复剂治愈摩擦微损伤是很有前途的，在润滑油中加入纳米添加剂和摩擦磨损过程中产生的纳米级金属或金属氧化物磨屑可能会通过以下作用机理产生自修复作用。



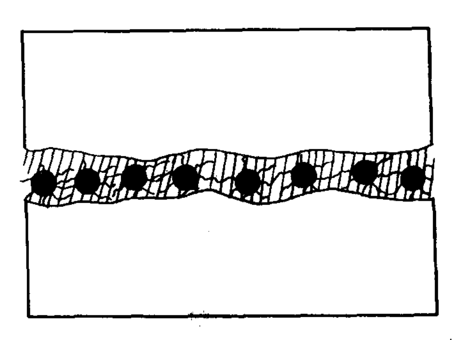


图 13.6-3　超光滑表面的滚动摩擦作用模型

（1）软修复作用　所谓软修复作用是指添加在润滑油中的纳米润滑材料，在摩擦过程中通过沉积膜机制、润滑膜增强机制、表面优化机制实现的，意在降低磨损、减少摩擦、改善油品承载能力，从而相应地延长摩擦副使用寿命的作用。软修复作用不会增加摩擦副的净几何尺寸，但却具有减缓甚至阻止摩擦副几何尺寸变化的作用。油溶性添加剂的摩擦学作用在很大程度上是一种软修复作用。

（2）硬修复作用　从摩擦的本质看，纳米粒子在一定温度、压力、摩擦力作用下，有的会在摩擦副新生表面的化学活性、催化作用及发出的负电子的还原作用下还原为微晶单质，再加之摩擦产生的局部高温，微晶单质在摩擦副基体表面形成具有磨损补偿作用的熔融合金膜——“硬修复”层，或者利用摩擦过程中产生的细微金属磨粒的还原作用，将无机纳米化合物还原为微晶单质，在局部高温作用下，微晶单质再与细微磨粒在磨损表面形成共熔合金——“硬修复”层，从而起到利用摩擦修复磨损、补偿磨损的作用，实现纳米润滑材料的自修复、自愈合功能。

2　纳米润滑材料的主要分类及摩擦学性能

近几年来，随着纳米材料制备技术和纳米材料表面改性技术的发展，新的纳米材料体系不断被开发出来，纳米材料在润滑领域的应用研究也日益广泛。目前国内外科研人员对多种纳米润滑材料的抗磨减摩及自修复性能进行了研究，主要包括单质纳米粉体、纳米硫属化合物、纳米硼酸盐、纳米氢氧化物、纳米氧化物、纳米稀土化合物以及高分子纳米材料等。

2.1　单质纳米粉体的摩擦学性能

目前，国内外对单质纳米粉体的抗磨减摩及自修复作用的研究主要集中在纳米软金属、纳米金刚石和 C_{60} 上。常见的纳米软金属主要包括 Cu、Ni、Sn、Au、Ag、Pb 等。夏延秋等将 10～50 nm 铜粉、镍粉和铋粉加到石蜡基基础油中，进行抗磨减摩性能试验，发现石蜡中加入纳米铜粉或镍粉后，在同等条件下其摩擦系数至少可降低 18%；磨痕宽度至少可降低 35%，某些情况下甚至可降低 50%，他们的工作说明纳米金属粉具有显著改善润滑油抗磨减磨性能的效果。俄罗斯科学家将 n-Cu 或纳米铜合金粉末加入润滑油中，发现油品的润滑性能提高 10 倍以上，并能显著降低机械部件的磨损、提高燃料利用率、改善动力性、延长使用寿命。

装备再制造技术国防科技重点实验室采用化学修饰方法合成表面改性的纳米铜颗粒，在 H－800 型透射电镜（TEM）下对该纳米铜颗粒进行了形貌观测（如图 13.6-4 所示），发现该纳米铜颗粒粒径分布在 50～80 nm，大小比较均匀。将表面修饰的纳米 Cu 颗粒以 0.05% 的质量比添加到 50CC 坦克全损耗系统用油（机油）当中，经过一定时间的超声波振荡后，配制成具有良好分散稳定性的试验样油。采用 T－11 高温摩擦磨损试验机和 MM－200 型环块摩擦磨损试验机对纳米铜油样的摩擦学性能进行研究，实验结果表明纳米铜的加入使 50CC 坦克全损耗系统用油（机油）的摩擦系数降低了 28%，并在磨损表面形成一层不连续的铜修复膜（如图 13.6-5 所示）。

通过光学观察可以推断在摩擦过程中，由于试验所用的试样表面相当粗糙，与纳米颗粒的粒径不在一个数量级上，

所以在摩擦的初始阶段纳米颗粒在摩擦过程中起不到类似"微轴承"的作用，也不是超细的纳米粉末对摩擦表面微坑和损伤部位的简单堆积式的填充，而是通过摩擦过程中的局部高温使润滑油中的部分纳米铜颗粒发生熔化，熔融或半熔融状态的纳米铜颗粒被带到摩擦表面的划痕和微损伤处发生沉积吸附，从而实现对摩擦表面微损伤的填补修复；当修复进行到一定的程度后，摩擦表面在纳米颗粒的填补修复以及磨合等作用下变得更加光滑平整，此时，熔融或半熔融状态的纳米铜颗粒在两摩擦表面的作用下被碾展成膜而黏着在摩擦表面将摩擦副有效隔开，由于形成的铜膜具有低的剪切强度，所以表现出良好的减摩性能。

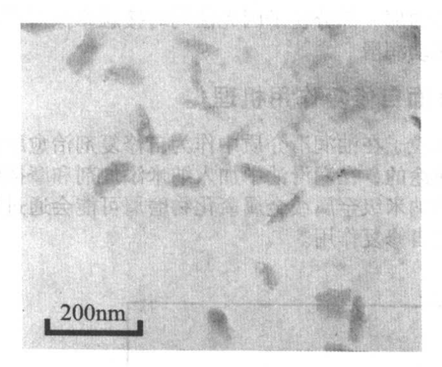


图 13.6-4　纳米铜颗粒形貌

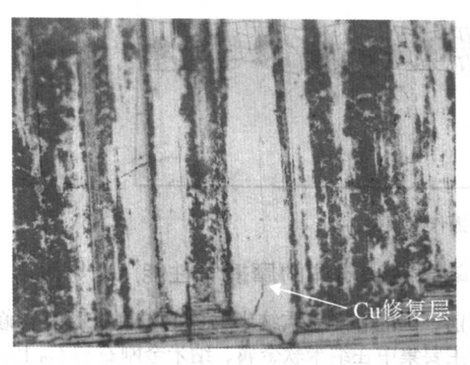


图 13.6-5　磨损表面形成的铜修复层

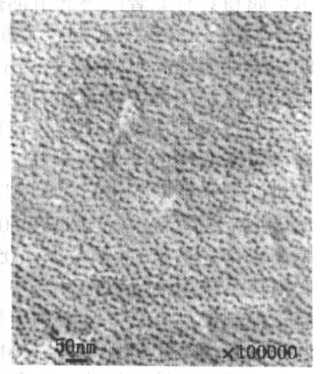
金刚石为超硬粉料，将其作为润滑油添加剂，不仅具有一定的抗磨减摩性能，而且对摩擦副表面具有重要的抛光作用和强化作用。俄罗斯采用爆炸法合成的纳米金刚石作添加剂生产出了 N－50A 润滑油，专门用于内燃机磨合，可使磨合时间缩短 50%～90%，同时可提高磨合质量、节约燃料、延长发动机寿命。乌克兰科学院也研制了类似的润滑剂，牌号为 M5－20 和 M5－21。实验表明，M5－20 和 M5－21 可使磨损程度降低 63%～66.7%，磨合时间缩短60%～71%，μ 减少 55%～66.7%。

具有球状结构的 C_{60}（分子直径约 0.71 nm，内腔直径约 0.3 nm）具有潜在的摩擦学应用前景。因 C_{60} 具有中空对称的球状结构，分子间以弱的范德华力结合，表面能低，化学稳定性高，其分子链异常稳定，在摩擦过程中的作用近似于 MoS_2 层状结构，容易在摩擦副表面形成沉积膜，其球状结构可在摩擦副间自由滚动。另外，C_{60} 独特的物理特性，如抗压性能好（高于金刚石）、显微硬度高（达 18 GPa），且其晶体硬度随压力增加而随之增加。C_{60} 以上特性为其摩擦学应用创造了得天独厚的条件。特别是将 C_{60} 表面进行全氟化化学修饰，可以形成一种氟包碳的球状特殊结构。全氟化后的 C_{60} 表面氟原子为富电子原子，当全氟化 C_{60} 纳米粒子相互靠近时，会因其近程排斥作用阻止粒子发生团聚。此外全氟化 C_{60} 还可改善 C_{60} 热稳定性和耐腐蚀能力。全氟化 C_{60} 无论是用作固体润滑材料还是作为润滑油添加剂，上述特性在一定条件下都有可能真正实现"分子轴承"作用，成为一种具有超润滑结构的超润滑材料。

2.2　纳米硫属化合物的摩擦学性能

在纳米润滑材料领域，纳米材料的添加是以在润滑油中的良好分散和长效稳定为前提的，否则一是难以发挥其优异的摩擦学性能，二是在使用过程中因团聚与润滑油使用过程中产生的沉积物、油泥等易形成大颗粒不溶物而堵塞油路和滤清器。为解决这一难题，近几年国内有关单位在液体石蜡、合成基础油和天然菜子油中加入自制油溶性有机盐和超分散稳定剂，通过油溶性盐与硫化氢、水合肼、连苯三酚反应，原位合成了包括软金属和硫属化合物在内的多种纳米分散系。通过高速离心试验对原位合成纳米粒子在油性介质中的分散稳定性进行了检验，结果表明采用原位合成方法制备的纳米分散系具有极高的分散稳定性，能满足在重力场中长期储存的要求，拓宽了纳米润滑材料的应用领域。

图 13.6-6 为欧忠文等原位合成的 n-CuS 分散系和 n-PbS 分散系的冷冻蚀刻电镜 FERTEM 形貌（×100 000）。电镜照片显示：分散系中 CuS 和 PbS 的粒径约 10～15 nm，粒子大小均匀，粒子完全离散而无团聚。下面以原位合成的 n－PbS 为例，采用四球摩擦磨损试验机对其摩擦学性能进行评价。



n-CuS分散系

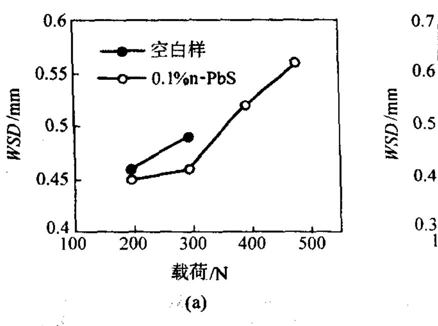


n-PbS分散系

图 13.6-6　原位合成纳米分散系的 FERTEM 形貌（×100 K）

图 13.6-7 为不同 n-PbS 添加量下载荷对磨斑直径的影响。图中结果显示，与相应的空白样相比，不同含量 n-PbS 的加入均能在一定程度降低钢球的磨斑直径，表现出一定程度的抗磨能力。在没有添加 n-PbS 时，空白样的承载能力较差，在 392 N 下长磨会出现卡咬现象，n-PbS 的加入改善了油样的承载能力。

图 13.6-8 为不同 n-PbS 添加量下载荷对润滑油摩擦系数 μ 的影响。结果表明：在相对较高的添加量下，n-PbS 的添加能降低空白油样的摩擦系数，表现出明显的减摩作用，但添加量为 0.1%时减摩作用不明显。n-PbS 的添加量越大，其摩擦系数降低幅度越大，减摩作用也更显著。这一结果可能是由两种因素共同作用的结果：①黏度变化引起的，n-PbS 添加量越大，油样的黏度越大，形成的油膜厚度也越大，因而表现出更好的润滑性能；②n-PbS 本身具有减摩作用。



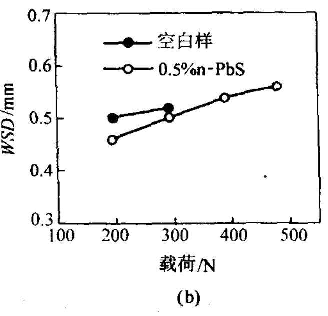


图 13.6-7 不同 n－PbS 添加量下载荷对磨斑直径的影响

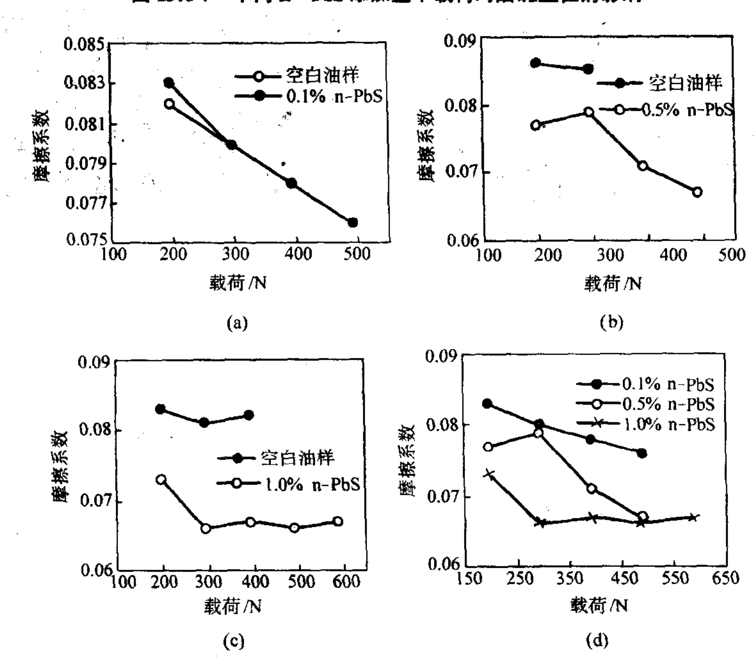


图 13.6-8 不同 n-PbS 添加量下载荷对摩擦系数的影响

图 13.6-9 为基础油和含 0.5% n-PbS 油样润滑下钢球磨损表面形貌及其元素分布的 SEM 照片。图 a 为空白油样在 196 N 下的磨斑，图 b 为含 0.5% n-PbS 油样润滑在 490 N 下的磨斑，两相对照，尽管后者承载为前者的两倍多，但后者磨损表面较前者光滑，且几乎无黏着转移，这说明 n-PbS 的添加有效地改善了空白样的抗磨能力和承载性能。图 d 与图 b 存在明显的对应关系，说明在对应的试验条件下，磨斑表面有含硫化合物沉积。图 c 与图 b 存在的对应关系说明磨斑表面有沉积含铅化合物。说明在此试验条件下，磨斑表面沉积了含硫、含铅润滑膜。

2.3 纳米硼酸盐的摩擦学性能

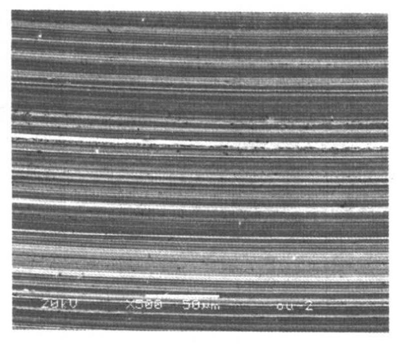
目前国内对纳米硼酸钛、硼酸锌、硼酸镁、硼酸钙、硼酸钠、硼酸钾、硼酸铜、硼酸镧等纳米硼酸盐作为抗磨减磨添加剂进行了一系列研究，发现纳米硼酸盐，尤其是碱土金属硼酸盐的摩擦学性能尤为突出，纳米硼酸镁、硼酸钛，尤其是硼酸钙具有很好的应用前景。

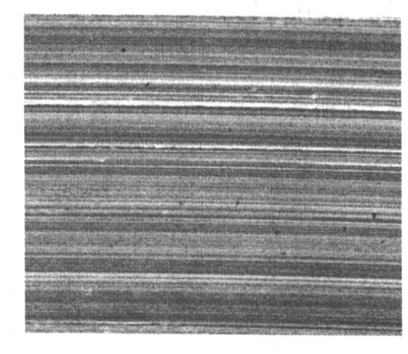
采用 HQ－1 型摩擦磨损试验机对纳米硼酸盐的摩擦学性能进行分析，图 13.6-10 和图 13.6-11 中 a、b、c、d、e、f 分别代表 500SN 基础油、纳米硼酸镧、纳米硼酸铈、纳米硼酸镍、纳米硼酸铜及 ZDDP。从图 13.6-10 可以看出，四种纳米硼酸盐粒子都能大幅度降低基础油的磨斑直径，具有优良的抗磨性能，且与 ZDDP 的性能相差不大。从图 13.6-11 可以看出，四种纳米硼酸盐及 ZDDP 能明显降低基础油的摩擦系数，除硼酸铜的摩擦系数较低外，其余几种添加剂差别不大。其抗磨减磨自修复机理是：硼酸盐在摩擦副上发生摩擦化学反应，生成了如 B_2O_3，FeB 及 Fe_2B 等具有抗磨减磨性能自修复膜。

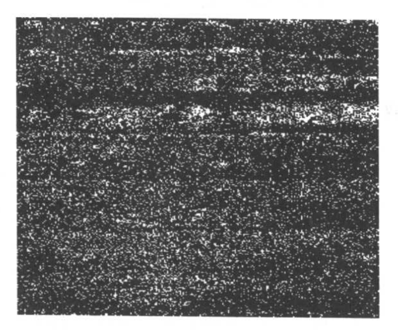
2.4 纳米氧化物和氢氧化物的摩擦学性能

胡泽善在其博士后工作中研究了 n-$Ni(OH)_2$、n-$Mg(OH)_2$、n-Sb_2O_5、n-ZnO、n-TiO_2、n-SiO_2 的摩擦学性质，发现纳米氢氧化物及纳米氧化物通过在摩擦副上沉积而起作用，具有优异的摩擦学性能。胡泽善还对纳米硼酸盐、纳米氢氧化物和氧化物、无定形纳米粒子和微晶纳米粒子进行了摩擦学比较研究，发现无定形纳米粒子优于微晶纳米粒子，纳米硼酸盐优于纳米氢氧化物及氧化物。




(a)空白试样(×500,196N)


(b) 0.5% n-PbS (×500,490N)


(c)b图的Pb元素分布

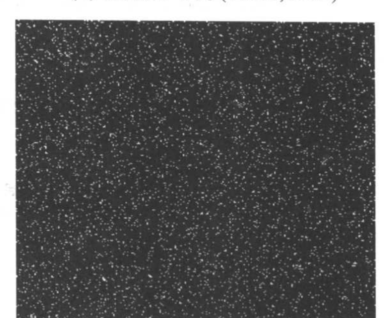

(d)b图的S元素分布

图 13.6-9　基础油和含 0.5%n-PbS 油样润滑下磨斑形貌及其元素分布的 SEM 照片

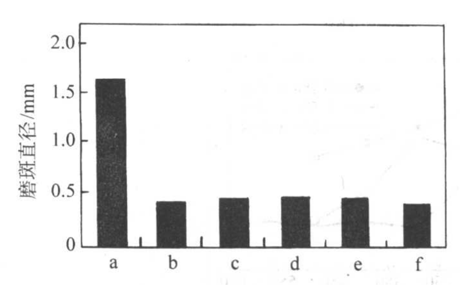


图 13.6-10　纳米硼酸盐及 ZDDP 的抗磨性能

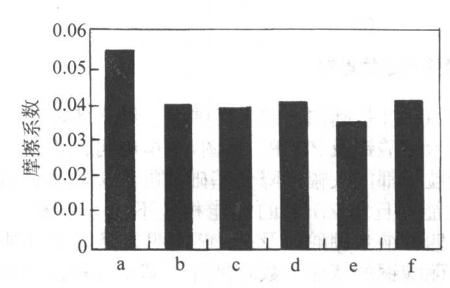
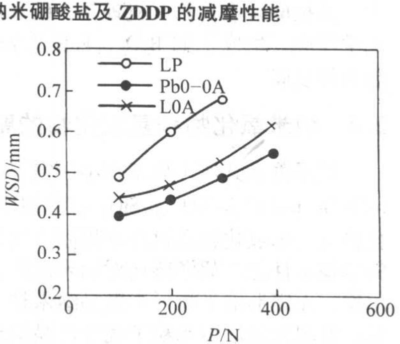


图 13.6-11　纳米硼酸盐及 ZDDP 的减摩性能

以油酸修饰的 n-PbO 为例说明纳米氧化物的摩擦学性能。图 13.6-12 为纯 LP 及 LP 中添加 0.3 %油酸修饰 PbO 纳米微粒润滑下摩擦系数及磨斑直径随负荷的变化曲线。为了说明油酸修饰 PbO 纳米微粒的抗磨减摩性能，还同时给出油酸铅摩擦系数及磨斑直径随负荷的变化曲线。研究表明，在所选择的负荷范围内，添加油酸修饰 PbO 纳米微粒油样的摩擦系数和磨斑直径不但比 LP 小，同时也比添加有 0.3% LOA 的磨斑直径和摩擦系数小，且其摩擦系数随着负荷的增大略有减小趋势，而纯 LP 润滑下其摩擦系数基本保持不变。这一结果显示油酸修饰 PbO 纳米微粒的添加可明显提高基础油的抗磨减摩能力和承载能力。

2.5　纳米稀土化合物的摩擦学性能

到目前为止已对 n-$LaPO_4$、DDP 修饰的 n-LaF_3、n-CeF_3、含氮有机物修饰的 n-La $(OH)_3$ 以及稀土氧化物的摩擦学性能进行了研究。下面以 DDP 修饰的 n-LaF_3 说明其摩擦学性能。DDP 修饰的 n-LaF_3 可在醇水介质中进行，其制备过程为：在 250 mL 三颈烧瓶中加入 100 mL 醇水混合溶剂（$V_{醇}:V_{水}=2:1$），磁力搅拌下加热并恒温至 60℃，加入一定



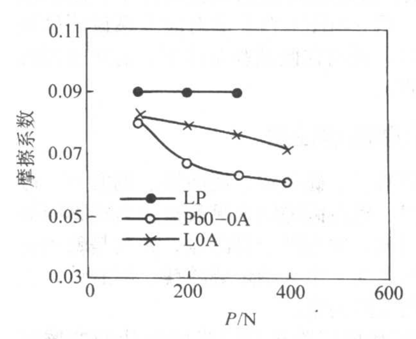


图 13.6-12　液体石蜡在添加 0.3 %LOA 和 0.3 %油酸修饰 PbO 纳米微粒油样润滑下摩擦学性能随负荷的变化曲线



量的PyDDP和氟化钠，保持溶液澄清透明，然后加入经计量的硝酸铈溶液，立即有大量白色沉淀产生。恒温反应1 h，静置陈化、过滤，沉淀用蒸馏水洗涤数次，再用无水乙醇洗涤数次。空气中干燥得到粉体，研细后即可作为油润滑纳米添加剂。

图13.6-13为300 N、30 min、1 450 r/min的条件下，n-CeF_3添加剂对磨斑直径的影响。可以看出，随着添加剂的增加，磨斑直径逐步减小并趋于稳定，且在同等添加量条件下其磨斑直径明显小于商品添加剂ZDDP。这表明所合成的n－CeF_3在低载荷下有良好的减摩抗磨性能。

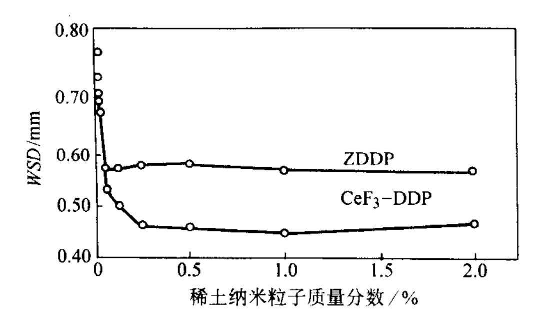


图13.6-13 稀土纳米添加剂在不同含量下的摩擦曲线

从图13.6-14可以看出，以纯的液体石蜡为基础油，添加量为1%，试验条件为30 min、1 450 r/min下，随着载荷的增加，磨斑直径逐步增大；且随载荷的增加，n-CeF_3添加剂磨斑直径增加的幅度显著低于商品添加剂ZDDP。如载荷在600 N时，n-CeF_3添加剂的磨斑直径为ZDDP的42%；即使载荷升高至1 200 N时，n-CeF_3添加剂的磨斑直径也显著低于ZDDP在600 N时的磨斑直径，显示了ZDDP表面修饰n-CeF_3优良的抗磨性能。

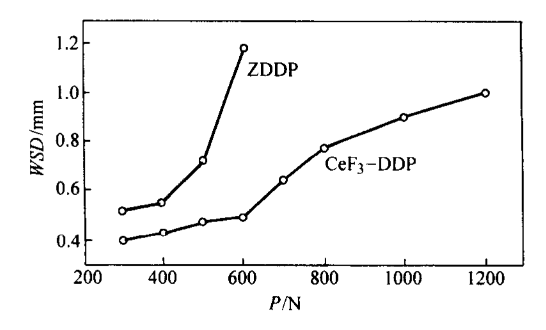


图13.6-14 纳米稀土添加剂在不同负荷下的摩擦曲线

2.6 高分子纳米微球的摩擦学性能

高分子纳米材料用作润滑添加剂的研究发现其具有良好的抗磨减摩效果。用乳液聚合法合成的PS纳米微球和具有核壳结构的PS/PMMA纳米微球作润滑油添加剂，在四球试验机上的试验结果表明：聚合物纳米微球的交联度及壳层厚度D对其摩擦学性能有重要影响，在$5\times10^{-4}\sim5\times10^{-3}$ g/mL添加浓度时，适当交联度和中低负荷下聚合物纳米微球有良好的减摩抗磨性能，在5×10^{-3} g/mL时抗磨效果最佳，其$p_B>800$ N。另外考察了油酸/PS/TiO_2复合纳米微粒对LP抗磨性能的影响，结果显示复合纳米微粒具有良好的抗磨性能，能显著提高基础油的失效载荷。

2.7 矿物微粉的磨损自修复功能

原苏联时期，地质钻探单位在一深井钻探中意外发现在某一深度，钻头的磨损程度非常小，研究发现这一深度层的矿石含有摩擦磨损修复功能的矿物质，经过多年研究开发，形成了矿物微粉摩擦磨损修复剂〔以下简称修复剂。该修复剂主要成分有蛇纹石（$Mg_6Fe)_5(Si_4O_{10})_4(OH)_8$）、软玉（Ca（$MgFe)_5(Si_4O11)(OH)_2$）〕、次石墨和少量其他添加剂，它为0.1～20 μm的白色粉体，白色粉体可直接按一定浓度添加到润滑介质中（润滑油、汽油、酒精等），也可将白色粉体和其他一些辅助组分添加到润滑油中形成黑色、棕色、黄色、红色、绿色、蓝色凝胶进行使用，可应用于车辆、航空发动机、变速箱和方向盘、液压系统、独立式轴承、开放式齿轮传动机构、枪炮发射管壁等。据称该类修复剂具有两大特点：一是具有修复功能，在摩擦表面可形成一定厚度的修复层；二是具有表面强化功能，在摩擦过程中在摩擦副表面形成金属陶瓷，据称这种金属陶瓷具有较高显微硬度（690～1 000HV）和超润滑性能（$\mu=0.003\sim0.007$），并显示出超乎异常的抗磨减摩性能，运动摩擦部件长时间运转可实现零磨损，能较长时间承受无油润滑下的干摩擦。其摩擦学作用由两条途径实现：一是摩擦过程中，修复剂微粉在摩擦副表面具有超精加工磨合功能和二次粉碎特性，以此降低摩擦副的表面粗糙度；二是在摩擦副局部微区高温作用下，修复剂微粉和摩擦过程中产生的金属磨屑一起“熔合”到金属表面层的晶格上，形成具有硬化特性的金属陶瓷修复层。

3 纳米润滑材料的应用

近几年我国在机械装备和关键部件摩擦表面的自修复研究较多，如装备再制造技术国防科技重点实验室及全军装备维修表面工程研究中心开发的原位动态纳米减摩自修复添加剂，具有优异的抗磨减摩性能和较好的自修复功能。实验室内采用四球试验机验证添加剂的抗磨减摩性能，结果表明添加该纳米添加剂后50CC坦克全损耗系统用油的摩擦系数降低了约50%，抗磨性提高约30%；采用SRV微动摩擦磨损试验机验证添加剂的高温抗磨性能，结果表明50CC坦克全损耗系统用油添加该纳米添加剂以后，在120℃下磨损体积减少了90%，高温抗磨性能显著提高。

采用2台C698QA型六缸发动机进行了300 h的台架试验，1#发动机只使用SF15W－40汽油机油，2#发动机使用混合纳米添加剂的SF15W－40汽油机油、对两台发动机进行对比试验。试验结果（表13.6-1和图13.6-15所示）表明：使用了原位动态纳米减摩自修复添加剂的发动机最大功率升高了6.08%、最大扭矩升高了2.0%，油耗降低了5.98%，连杆轴瓦的磨损降低了47.4%，活塞环的磨损降低了49.8%，而在凸轮轴、曲轴主轴径、曲轴连杆轴径等部位同时实现了“零磨损”。

目前该添加剂已在军用重载车辆和汽车发动机中应用，从使用效果看：原位动态纳米减摩自修复添加剂能够有效地改善发动机的润滑性，降低摩擦磨损，有一定的自修复功能，从而实现了降低油耗、提高动力性能、延长发动机服役寿命的目的。

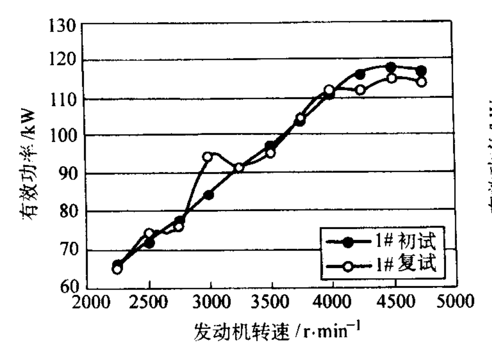
近几年来国内市场上引进了一种原苏联军工产品“金属磨损自修复材料”，该种材料是一种由羟基硅酸镁等多种矿物成分、添加剂和催化剂等构成的复杂组分超细粉体材料，主要取之天然矿石。它的特点是在机械装备不解体的情况下，动态中完成金属磨损部位的自修复过程，生成减摩性能优异的耐磨保护层，使摩擦表面硬度提高，表面粗糙度和摩擦系数大幅度降低，并使磨损部位恢复到原来的尺寸。北京铁路局将该材料在内燃机车上进行试验，可使机车内燃机的中修期由原来的30万公里延长至60万公里，免除辅修和小修。金属磨损自修复材料已经在各类汽车上应用，均获得明显效果。以北京公交运七公司为例，试验的17台公交车运行了4个月后，所有试验车辆的气缸压力平均上升了20%，基本恢复了标准值，尾气平均值下降50%，节油率为7%左



右。

表 13.6-1　300 h 台架试验前后发动机总功率试验结果

总功率试验结果		最大功率/转速 /（kW/r·min⁻¹）	最大扭矩/转速 /（N·m/r·min⁻¹）	最低比油耗/转速 /（g·（kW·h）⁻¹/r·min⁻¹）
1#发动机	试验前	118.22/4 500	280.04/2 250	317.82/3 000
	试验后	114.72/4 500	278.60/2 280	328.26/3 000
2#发动机	试验前	112.52/4 750	269.45/2 250	310.97/2 250
	试验后	119.36/4 750	274.82/2 500	292.36/2 500



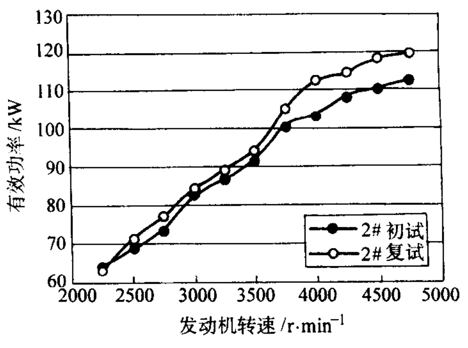


图 13.6-15　试验前后发动机有效功率随转速变化情况

我国生产的各型内燃机、汽轮机、减速齿轮箱等处于高速、高负荷运转下的部件，存在着严重的摩擦磨损问题，造成其使用寿命低、故障率高、维修周期短等突出问题。而纳米润滑材料在这些设备动力装置中的应用，将提高设备的工作效率，延长其使用寿命，降低全寿命周期中维修费用，必将产生良好社会经济效益。

编写：徐滨士（装甲兵工程学院）
许　一（装甲兵工程学院）
欧忠文（重庆后勤工程学院）



第 7 章　纳米固体润滑技术

1　纳米固体润滑技术的产生背景

纳米固体润滑技术是指利用纳米薄膜、纳米涂层，纳米复合薄膜、纳米复合涂层和整体纳米材料来改善两承载表面之间的润滑状况，减少摩擦磨损，延长磨损部件的使用寿命的新兴技术，该技术涉及到纳米抗磨减摩润滑层的摩擦学设计、润滑层的制备及后期评价管理等，其目的是利用纳米材料、纳米复合材料的尺寸优势、性能优势来达到增加润滑，减少磨损；其基础是纳米润滑层的合理设计、制备或组装；其应用的优势领域是严酷环境（如高温、高负荷、超低温、超高真空、高腐蚀条件等)、微机电系统和仿生系统。传统固体润滑技术能在一定程度解决润滑系统在高温、高负荷、超低温、超高真空、强氧化或还原、强辐射等特殊环境条件下实现有效润滑的特殊要求，但一方面由于科学技术的发展，润滑系统的工作条件越来越苛刻、润滑系统的服务时间要求越来越长、摩擦副的磨损量要求越来越低（如计算机软磁盘每运行 10 ~ 100 km 磨损量应小于一个原子层，而硬磁盘的磨损率要求为零)，传统固体润滑材料的局限性逐渐暴露出来；另一方面，随着摩擦学的发展，人们已开始认识到亚微米厚度、甚至纳米级厚度的润滑膜和表面涂层的重要作用，纳米材料制备方法和纳米特性的研究也逐渐深入，因纳米尺寸效应和表面效应所表现出的新颖性质为摩擦学设计和研究提供了广阔的空间，事实上生物界已向我们展示了该领域的美好前景，如纳米羟基磷酸钙、磷酸三钙与少量的生物高分子复合组装而成的骨、牙、珍珠等不仅强度极高，且耐磨，并具有自修复功能。

在微机械电子系统（MEMS）中，机件表面尺寸越来越小，表面粗糙度（R_a）也越来越小，用于增加润滑、减少磨损的表面润滑层的厚度自然也越来越小，微米级固体润滑材料已难以适应实际需要，人们自然而然地会研究能满足发展需要的纳米固体润滑技术。另外，R_a 变小后，若仍采用传统的微米级固体润滑材料，势必会在摩擦对偶上产生较大的划痕或犁沟，从而影响表面粗糙度。R_a 值变小后，固体润滑剂粒径也应相应变小，否则会影响润滑剂在对偶上的机械嵌合，从而使摩擦系数增大和磨损率上升。

纳米固体润滑技术正是在摩擦学自身发展和满足实际需要两者驱动下产生并发展起来的。

2　纳米固体润滑技术分类

纳米固体润滑技术的实现完全依赖纳米固体润滑膜，纳米固体润滑膜是指纳米固体润滑材料最表面的那层薄膜，以及在对偶表面上形成的转移膜。润滑的成功与否，取决于膜的形成能力。如果膜的生成与膜耗平衡，表明润滑状况良好；如果膜接连不断地磨耗，那就表明润滑部分失效，导致逐渐磨损。从内涵讲，纳米固体润滑技术覆盖了纳米润滑薄膜、纳米润滑涂层、纳米自润滑材料、基于纳米润滑的复合技术等的摩擦学设计、制备和应用等一系列技术，但最关键的是膜技术。

分类方法不同，纳米固体润滑技术的种类就有所不同。纳米固体润滑技术若按润滑膜厚度来分可分为纳米膜固体润滑技术、涂覆层纳米固体润滑技术和纳米固体润滑涂层技术三大类。若按润滑组元物理形态来分可分为纳米粉末润滑技术、纳米膜润滑技术和纳米块体材料润滑技术。若按组成润滑层材料种类来分可分为纳米金属固体润滑技术、纳米非金属固体润滑技术（纳米陶瓷固体润滑技术和纳米聚合物润滑技术等)、纳米复合材料固体润滑技术三大类。若从润滑层来源分可分为：纳米固体源润滑技术和自润滑技术两大类，其中源润滑技术是指润滑层不是基体材料提供的，是通过附着在基体表面的外加润滑层来实现的；而自润滑技术是指润滑作用是通过基体材料本身所固有的润滑特性产生的，非外加的。若从润滑层硬度来分可分为纳米超硬膜润滑技术、纳米硬膜润滑技术、纳米软膜（如纳米软金属）润滑技术。

本章按润滑膜厚度的分类方式对纳米固体润滑技术进行讨论。

3　纳米固体润滑系统的组成及其摩擦学设计原则

从润滑系统组成和摩擦学设计原则看，纳米固体润滑系统应具有：较理想的摩擦系数、较好的耐磨性能、与工作负荷相适应的承载能力、高化学稳定性、高热稳定性、好的导热性、最佳的热膨胀系数以及能适应严酷环境工作的所应具备的其他特殊性能。因固体润滑系统要适应的是干摩擦，所以抗咬和能力和抗疲劳破坏能力也很重要。

3.1　纳米固体润滑系统的组成

一般而言，纳米固体润滑系统由基材组元、润滑组元以及起各种辅助作用的其他组元按照一定的组成原则和配比，经过相应的制备工艺而制成的；但对自润滑纳米固体润滑系统和通过表面纳米化改性来实现的纳米固体润滑系统而言，基材组元和润滑组元有时是难以区分的。纳米固体润滑材料一般在力学、化学和摩擦学等方面具有较为理想的综合性能。

1）基材组元　基材组元是纳米固体润滑系统的基本材料。纳米固体润滑系统的物理、机械和化学等性能主要由基材来实现。按照材料摩擦学的要求，基材主要起承受载荷的作用，因此，基材应具有良好的物理力学性能，如良好的抗压强度、抗拉强度、抗弯强度和冲击韧度等。为适应某些特殊服役环境，基材组元还应具备抗氧化、抗腐蚀等性能；另外，基材组元在润滑系统中还应具有良好的自适应性能，如对润滑组元良好的润湿性、亲和性，不能腐蚀系统内的其他材料，也不被系统内其他材料或介质腐蚀。

从材料的制备加工和提高基材组元与润滑组元结合强度考虑，纳米金属基润滑材料的基材通常是金属，纳米非金属基润滑材料的基材通常是高分子，纳米陶瓷基润滑材料的基材通常是陶瓷或金属。对涂覆、镀覆、粘结型纳米润滑材料，基材的选择面较大，可以是金属基材、非金属基材，或复合基材。

2）纳米固体润滑组元　能保持相对运动表面在摩擦过程中不受损伤，并降低摩擦与磨损的任何纳米固体粉末、纤维、薄膜或纳米整体材料都可用作纳米固体润滑组元。与传统的固体润滑组元一样，纳米固体润滑组元种类繁多，甚至某些不能用作传统固体润滑组元的或用作润滑组元效果不太好的材料也可用作纳米固体润滑组元。传统固体润滑剂主要是通过其低剪切强度来实现其固体润滑的，如软金属和具有层状结构的硫属化合物、硒属化合物、卤化物、石墨等具有低剪切性能，所以是一些最常用的固体润滑剂。对纳米固体润滑剂而言，除了结构会影响其润滑性能外，小尺寸效应、表面效应等带来的物理、化学、机械、力学变化也会对润滑性能起至关重要的作用。有望成为良好纳米固体润滑组元的



物质大致有：软金属类、层状结构物质类、超硬材料类、有机物类。

软金属类：许多软金属，如 Pb、Ag、Sn、Au、In、Zn 等的纳米薄膜、纳米粉体。

层状机构物质类：如硫属化合物、硒属化合物、石墨，以及某些卤化物（$(CF_x)_n$、$CdCl_2$、CdI_2 等）、氮化物（SiN、BN 等）、氧化物（Sb_2O_3、云母等）等的纳米薄膜、纳米粉体或整体材料。

非层状结构无机物，如 CaF_2、BaF_2、PbO、$Zn_3(PO4)_2$、Ag_2SO_4 等。

超硬材料类，如 TiN、Al_2O_3、TiC、β-C_3N_4 等的纳米粉体、纳米薄膜。

有机物类：用于制作有机高分子超薄膜，如聚甲基丙烯酸甲酯、聚四氟乙烯、环氧树脂、聚酰胺、聚酰亚胺、聚甲醛等，以及用于组装 LB 膜、SAM 膜、MD 膜等的有机化合物等。

需说明的是，就体相固体润滑材料而言，有时润滑特性好坏与环境或气氛有很大关系，如 BN、云母、CaF_2、BaF_2 和石墨等仅在大气中有润滑特性，在真空下失去润滑特性；MoS_2、WS_2、NbS_2 等在真空中的润滑特性比在大气中好，在大气中其润滑特性受湿度影响；PTFE 等高分子润滑材料从大气到超真空，其润滑特性保持不变。当这些润滑材料变为纳米相后是否还遵循上述规律有待进一步实验证实。

除上述几大类外，稀土纳米化合物也是极有希望成为纳米润滑组元的一类物质。值得说明的是，有些存在临界润滑温度的传统体相固体润滑材料，当其变为纳米相后，临界润滑温度会降低，因此，传统固体润滑材料中，有些在较高温度场中才具有润滑特性的物质，在变为纳米固体润滑材料后，在室温或较低的温度下就会表现出润滑性能。

3）辅助组元　为了适应各种工况和环境气氛条件需要，纳米固体润滑工作层中还需加入辅助组元，以弥补基材组元和润滑组元的不足。

为了提高材料强度、硬度和耐磨性，可以加入硬质相。为了使加入的硬质相不影响润滑层的摩擦系数，可以考虑加入适量纳米硬质相（纳米粉体或纳米纤维）。硬质相可考虑以弥散分布的形式直接加入到纳米固体润滑组元中，也可以在加入后与基体组元形成固溶体，或组成网状结构。当硬质相以纳米纤维形式加入时，纳米硬质纤维在组元中的组合方式和取向行为对组元的力学性能和摩擦学性能有较大影响。

为了增强纳米固体润滑涂层与基材组元的结合强度，需加入黏结剂。而纳米复合润滑镀层中的基架金属实际上也是起粘结润滑组元的作用。

为了增加某些纳米固体润滑层的塑性、韧性，降低其脆性，可加入相应的增塑剂，如邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯等。

3.2 摩擦学设计原则

1）对偶匹配原则　纳米固体润滑技术中的对偶设计原则与传统固体润滑技术中的对偶设计原则相同。若摩擦对偶设计合理，可以降低摩擦系数，避免对偶之间发生黏着转移，从而相应地增加对偶的耐磨性，并延长对偶的使用时间。

选择对偶时除考虑材料的种类、力学性能外，还应考虑其晶体结构，研究表明：体心立方晶格（如 Fe、Nb、Ta、Cr、W）、面心立方晶格（如 Al、Cu、Ni、Pb）、密排六方晶格（如 Mg、Ti、Zn、Co）、菱方晶格（如 Bi、Sb）和正方晶格（如 Sn 等）的金属与同种金属摩擦和与经淬火处理的马氏体 45 钢在真空条件下对磨，立方晶格的金属由于强烈黏附，摩擦系数高，磨损很大；而六方晶系的金属较立方结构的金属有较好的抗磨性能。

选择对偶时应考虑其使用环境，如在真空使用条件下对偶的选择原则就与在大气中不同。真空中，气体极为稀薄，难以形成具有润滑作用的污染膜（通过物理、化学或氧化等形成的），其表现为动摩擦系数大于静摩擦系数，动摩擦系数可高达 10～100。真空度越高，金属表面越清洁，其摩擦学性能与大气中的差别就越大，甚至在室温下也会发生冷焊。一般说来，同种金属或互容金属间容易焊合，异种金属和不溶金属间不易焊合。在选择对偶时应尽量避免焊合。以下是某些对偶的焊合性，供设计时选择。

完全焊合：Pb/Cu、Zn/Cu、Al/Cu、Fe/Cu、Mg/Cd、Mg/Cu、Zn/Zr、Al/Ag、Mg/Ti、Cu/Ni、Al/Mg 等。

部分焊合：Cu/Ag、Zn/Fe、Zn/Ti、Zn/Ag、Al/Fe、Al/Ti、Fe/Ti、Ag/Al、Al/Zr、Al/Ni 等。

有限焊合：Ag/Zr、Ag/Fe、Mg/Fe、Cd/Zr 等。

不发生焊合：Cu－Mo。

以下是对偶设计的经验总结，设计时可供参考。塑性材料的黏着倾向比刚性或脆性材料大；互溶性大的材料（如相同材料、晶格类型相同的材料等）组成的对偶比互溶性小的对偶黏着倾向大；单相金属比多相金属的黏着倾向大；金属固溶体比金属间化合物黏着倾向大；金属对偶比金属非金属对偶黏着倾向大。常用对偶的摩擦系数可从摩擦学设计手册中查找。

2）涂覆层与基材组元匹配原则　在延展性较好的基材表面涂覆纳米固体润滑层时，涂覆层与基材（简称层材）在弹性模量、热膨胀系数、化学和结构上的合理匹配，可以减少涂覆层内和界面应力，增加结合强度，延长润滑系统的耐磨寿命。当润滑系统受到外力作用时，层材之间弹性模量的差异将导致界面应力的不连续。若涂覆层的弹性模量大于基材时，涂/镀层内将会产生较大的应力，并且随着两者弹性模量差异和载荷的增大而增大。如高速钢基材的弹性模量比 TiC 小，承载时 TiC 涂覆层将产生较大的应力；以 WC 为基材时，WC 的弹性模量比 TiC 大，承载时 TiC 涂覆层的应力就较小。当界面主要受剪切力作用时，与层材的匹配就变得没有那么重要了。

层材间的热膨胀系数匹配：涂覆层的热膨胀系数应稍大于基材，以便在温度升高时不致造成太大的应力。随着温度的变化，涂覆层中会产生热应力，若基材的热膨胀系数比涂覆层大，应力会随着温度的升高而增大；若基材热膨胀系数比涂覆层小，随着温度的升高压应力会增大。如果涂覆过程得到的涂覆层呈无应力状态，那么涂覆时的温度就是最佳的润滑服役温度。

层材间的结构和化学匹配：层材间的结构和化学匹配是为了得到较低的界面能和较高的结合强度。从理论上讲，层材间的结合强度是两者的内聚能与界面能之差，两者的内聚能越大，结合强度当然就越高。若层材在结构上相近或相同，则化学亲和力大，界面能低，结合强度高。WC 与 TiC 可以生成无限互溶的固溶体，因而，TiC 镀层与 WC 基材会有很高的结合强度。TiC 与 Al_2O_3 的化学亲和力很强，所以可以用 TiC 作为 Al_2O_3 镀层与 WC 基材的中间层。表 13.7-1 是传统体相固体润滑剂的物理、化学性质，由于纳米材料的许多物理、化学性质的测定目前还受制样技术、测试手段的限制，能获取的性能数据不多，所以在设计纳米固体润滑系统时可参照体相固体润滑剂的性质进行选择。

利用上述原理可设计多层纳米涂覆层和复合涂覆层，以解决了单一纳米涂覆层硬度和韧性之间的矛盾，同时也解决了层材间结合强度不理想的缺陷。为了解决纳米涂覆层间的匹配问题，可以选用互溶性好的材料进行组合，如 TiN 和



TiC及Al_2O_3等；也可选用层间键合强度高，从而可得到高结合强度的材料进行组合，如TiC或TiN与TiB_2。在多层纳米涂覆层中，最内层应与基材结合良好，中间层应具有合适的硬度和强度，最外层则应具有良好得抗磨减摩性能。在复合纳米涂覆层中，存在着大量的低能界面，因而其结合强度、韧性和耐磨性均比单一涂覆层好。如利用混合靶磁控溅射可以得到层间扩散性很好的TiC-TiB_2纳米涂层，该涂层具有较好的综合性能。

表 13.7-1 与摩擦学设计有关的体相固体润滑剂的基本物理、化学性质

物理或化学性能	良　好	不　良
导电性	石墨、二硒化铌、软金属	高聚物、氟化钙、氟化石墨、氮化硼
导热性	石墨、二硒化铌、软金属	高聚物、氟化钙、氟化石墨、氮化硼
耐热性	氟化钙、金属氧化物	高聚物、石墨
耐腐蚀性（酸）	石墨、高聚物、氮化硼	氧化铅、软金属
防腐蚀性	高分子聚合物	石墨
耐有机溶剂性能	PTFE、绝大部分无机润滑剂	部分高聚物
密封性	高聚物、金属	
色感	氟化石墨、氮化硼（白色）	石墨、二硫化钼（黑色）

3）性能组合匹配原则　纳米固体润滑组元往往是由两个或两个以上的纳米组元交替或弥散混合而成的多组元复合材料。无论是组成纳米复合材料的各组元纳米材料，还是纳米复合材料本身，都不是热力学平衡材料，而是一种非平衡材料。纳米润滑组元中各相所起作用有所不同，一般纳米润滑组元中含有基相、润滑相、强化相、耐磨相等。基相可能有润滑作用，也可能没有润滑作用，但基相必须在润滑组元中起粘结作用，使润滑相、强化相、耐磨相等成为整体涂覆层。强化相、耐磨相可以是纳米级，也可以是非纳米级的。有些时候，为了性能的需要，纳米固体润滑组元中，润滑相也可以不是纳米级材料，而强化相或/和耐磨相采用纳米级材料。各相之间组合是否科学，将直接影响到纳米固体润滑组元的性能，各相的组合方式不同，润滑组元的磨损机理也有所不同，有基材组元的磨损、润滑组元中基相的磨损、强化相的磨损、强化相与基材交界面的摩擦磨损等。

高分子复合材料是一类传统的固体润滑涂层，因聚合物本身具有某些独特性能，如具有很好的韧性、较好的抗磨减摩性、较高的化学稳定性、优异的抗疲劳性能和抑制振动的能力等，为改善或赋予聚合物更好的摩擦学性能，一般需加入WC、Al_2O_3等硬质耐磨相和MoS_2、石墨等固体润滑剂作填充颗粒，但因传统填充粒子粒度较大，比表面较小，粒子的弥散程度和相间结合强度等都不够理想，添加颗粒在摩擦磨损过程中容易从高分子材料基相中脱离出来，成为磨屑，首先造成强化相和润滑相磨损。从基相中脱离出来的颗粒积聚在摩擦表面，会造成磨粒磨损，在基相和基材表面形成犁沟和切削作用，最终使润滑失效。

当加入的强化相和润滑相改为纳米材料（纳米粒子、纳米纤维等）后，由于纳米材料粒径很小、比表面很大，基相高分子和强化相、润滑相之间的结合强度大大提高，强化相、润滑相等添加相在基相中的弥散程度也大大改善，从而使产生磨粒磨损的概率大大降低，极大地改善固体润滑组元的摩擦学性能。在摩擦过程中即使纳米级添加相与基相发生相分离，成为磨屑，因其粒径很小，因而不会在基材和润滑组元基相表面产生严重的犁沟或切削作用。

在高分子复合润滑涂层中，当硬质相对高分子基相产生的犁沟和切削作用不大时，复合润滑材料的耐磨性与硬度符合混合规律。其体积磨损率（W）满足以下公式：

$$W=\frac{K\sigma}{H_\alpha f_\alpha+H_\beta f_\beta}=\frac{K\sigma}{H_\alpha-f_\beta\ (H_\alpha-H_\beta)} \qquad (13.7\text{-}1)$$

式中，σ为正应力；H_α、H_β分别为α、β相的硬度值；f_α、f_β分别为α、β相占有的体积分数；K为磨损系数，通常包含由于塑性变形、犁沟和切削、微裂纹传播等因素引起的磨损机理。从上式可以看出，若α相为基相，β相为添加相，在K、σ以及α和β两相重量保持不变时，由于β相纳米化后，β相在基相中的体积百分比将增大，所以润滑组元的体积磨损率W将下降。其实β相纳米化后还将使磨损系数K值减小，从而使W下降。

强化相中，纤维强化的耐磨性优于粒子强化，长纤维强化耐磨性优于短纤维（纤维纵向尺寸与横向尺寸之比大于20～100时为长纤维）。在此情况下，复合润滑材料的耐磨性与组织结构的各向异性密切相关。对耐磨性好的基相强化相的作用不大，但对易磨损的基相（如聚四氟乙烯等），强化相的加入能使磨损率大大降低。

以金属作为润滑组元基相的复合纳米润滑材料，在软金属中也可以加入硬质相，以增加耐磨性，但耐磨性却不一定遵守混合规律。这是因为基相内部存在残余应力；强化相与基相交界面存在相互作用；强化纤维表面在制造过程中或润滑组元在加工过程中使强化纤维表面出现断裂和损伤。金属基纳米润滑组元的磨损机理主要为膜层的塑性变形和断裂，所以影响其耐磨性的主要因素不是材料的硬度（硬度过高，反而会降低材料的耐磨性），而是硬质相与基相的结合强度。

对纳米硬质相而言，由于纳米粒子尺寸小，表面积大（有时比表面积可达500 m^2/cm^3），表面原子占有相当大的比例（粒径小于10 nm时，表面原子占20%；2 nm时，占80%），由于表面原子的化学环境与体相完全不同，存在大量悬空键，具有很多高Miller指数晶面、晶格缺陷、台阶、扭折等，因而表现出高化学活性，如粒子表面原子一遇到其他原子便会很快结合，使其稳定化，因此纳米硬质相比传统的硬质相与基相金属具有大得多的亲和力和结合强度，表现出更好的耐磨性。

4）协同原则　某些纳米固体润滑材料与某些体相固体润滑材料一样，也存在协同效应。纳米固体润滑材料之间，纳米润滑材料与体相固体润滑材料之间，纳米润滑材料与纳米非润滑材料之间都可能存在协同效应。由于协同效应一般是通过摩擦化学反应产生的，而纳米润滑材料比体相润滑材料具有更高的化学活性，因此可以表现出更强的协同效应。另外，纳米润滑材料由于粒径小，单位质量的粒子数大，摩擦过程中粒子之间碰撞的机会大；再加之纳米润滑材料由于比表面大，与基相和其他添加组分的接触面也大，因此进行摩擦化学反应的可能性也呈数量级增加，从而表现出比体相润滑材料大得多的协同效应。从以上分析可以看出，在进行纳米润滑系统的摩擦学设计时，如充分利用纳米润滑材料显著的协同效应，可以有效地改善润滑系统的摩擦学性能。

4　纳米固体润滑组元的制备方法

在密闭的齿轮箱内放入一定量的已配制好的纳米固体润滑粉末，通过齿轮高速转动时产生的离心力将其飞溅在摩擦对偶上，依靠它的黏着力附着在待处理的齿轮上，便可在齿轮表面获得简单的纳米固体润滑层。基于传统固体润滑组元的制备经验，纳米固体润滑组元的制备方法可大致归纳为以下几种。

1）机械混合法　按设计好的配方和比例将纳米润滑相、基相与其他添加相加入特定容器中，通过机械搅拌、球磨等方法使其成为均质固相混合体。这种纳米固体润滑材料可以单独使用，也可以分散在润滑脂、润滑油中使用，或将其分散在无机、有机基料中制成纳米润滑涂料再行使用。

2）热压烧结法　在一种粉末型基相中加入纳米润滑相和其他添加相，经机械混合后成为均质混合体。然后在一定气氛、压力和温度下进行热压烧结，使其成为具有一定物理机械和摩擦学性能的整体。此法可用于金属基、非金属基和陶瓷基等纳米润滑材料的制备。此法常用于纳米固体自润滑材料。

3）粘结法　利用黏结剂将纳米润滑材料粘在基材表面上。在具有相当强度的金属、陶瓷、高分子材料或其他复合材料上粘结纳米润滑组元，便可获得既有强度又有润滑特性的复合纳米固体润滑材料。

4）气相沉积法　通过 PVD（溅射，离子束、电子束、激光沉积，分子束、原子层、激光分子外延生长，高能蒸发）、CVD（包括金属有机物的化学气相沉积、金属有机物等离子体化学气相沉积等）方法在基材表面生成具有摩擦学特性的纳米级单层膜、双层膜或多层膜。

5）化学或电化学法　通过化学镀、金属电沉积（包括多层镀和复合镀等）将镀液中分散的纳米微粒或沉积过程中生成的纳米微粒沉积在基材表面，形成具有抗磨减摩特性的纳米固体润滑镀层。

6）相变加工法　在液体介质中加入纳米润滑材料（纳米微粒、纳米纤维等）、强化相粒子、耐磨相粒子和其他添加组分，通过机械搅拌、球磨、超声分散等方法使其成为均质混合体，然后再通过喷/淋/浸/涂法将均质分散润滑剂涂覆在基材组元表面，待涂覆层凝固或固化后成为具有一定强度的抗磨减摩纳米固体润滑涂层。

7）混炼法　将纳米润滑相（可以是无机物，也可以是有机物）及其他添加相加入到一种或几种高分子基料中，然后于一定温度下在塑料混炼机内混炼，将包括纳米润滑相在内的所有添加相均匀分散在基料中，最后形成性能新颖的纳米复合高分子润滑材料，或自润滑材料。

8）热喷涂法　将纳米润滑材料（纳米微粒、纳米纤维等）、强化相粒子、耐磨相粒子和其他添加组分混合在热喷涂丝材或粉体中，再通过火焰喷涂、等离子喷涂组装在基材上，形成纳米固体润滑涂层。

9）有序分子组装法　通过固液界面间的物理吸附、静电相互作用或化学反应在基材上组装一层或多层具有摩擦学性能的有序分子膜，如 LB 膜（Langmuir-Blodgett）、SAMs 膜（Self-Assembled Monolayers）和 MD 膜。

10）溶胶-凝胶技术　溶胶-凝胶技术制备薄膜的全过程为：①前驱体水解缩合得均匀溶胶；②涂膜；③经烧结等后处理得到均匀致密的薄膜。图 13.7-1 是典型的溶胶-凝胶法制备纳米陶瓷薄膜的工艺流程。

溶胶-凝胶法涂膜的方法主要有浸渍法（dip-coating）和旋涂法（spin-coating）两种。浸渍法又称提升法，它是将基片浸渍在溶胶中，再以恒定的速度从溶胶中提升出来，从而在基片表面上形成膜。膜层厚度与溶胶的黏度、密度和提升速度有关，当溶液的黏度和提升速度比较大时，膜厚可用下式表示：

$$d = C_1(\eta v_0/\rho g)^{1/2}$$

式中，d 为膜厚；C_1 为系数；对牛顿型流体 $C_1 = 0.8$；η 为溶胶黏度；v_0 为提升速度；ρ 为溶胶密度；g 为重力加速度。可见，通过改变提升速度可以控制薄膜厚度。图 13.7-2 给出了浸渍拉膜装置示意图。浸渍法涂膜具有设备简单、操作方便的优点，并且基片两面可以同时镀膜；但该法涂膜不易均匀。旋涂法又称甩胶法、离心法。它是将基片固定在旋转的圆盘上，再将镀膜液倒在基片上，由于旋转扩展形成均匀的液膜。旋涂法薄膜膜厚可用下式表示：

$$d = d_0/(1 + 4\rho\omega^2 d_0 t/3\eta)^{1/2}$$

式中，t 为时间；d_0 为起始膜厚；ω 为角速度。旋涂法涂膜均匀，但不易大面积成膜。

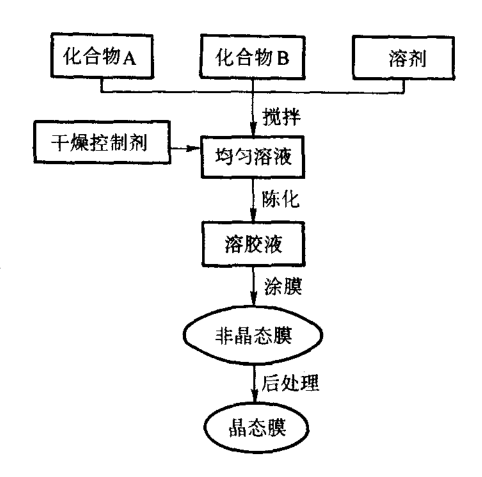


图 13.7-1　溶胶-凝胶法制备纳米陶瓷薄膜的工艺流程

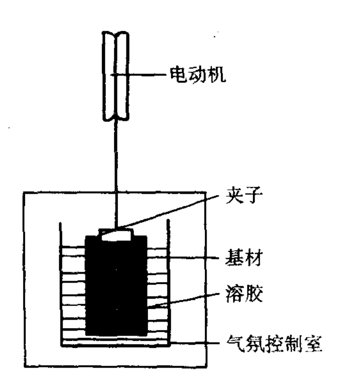


图 13.7-2　浸渍法制膜装置示意图

涂制的湿膜通过溶剂的挥发，水解、聚合反应的不断进行形成凝胶膜，再对凝胶膜进行适当的热处理便得到需要的薄膜材料。这一热处理过程的作用是凝胶网络键的裂解、脱水，并在基底和薄膜间形成化学键 M—O—M′（M，M′分别代表薄膜和基底中的金属离子），从而增强基底和薄膜的结合强度。在这一过程中，由于溶剂、水分挥发及有机物的分解产生残余应力，容易引起薄膜的开裂，所以溶胶－凝胶法陶瓷薄膜一次成膜膜厚有限，最终膜厚通过反复涂覆实现。为了防止薄膜的开裂，需在起始溶液中加入干燥控制剂（DCCAs）和表面活性剂，如甲酰胺、二甲基甲酰胺、草酸和丙三醇等。它们均具有低的挥发性能，故可减小不同孔径中纯溶剂的不均匀蒸发，从而缩短干燥时间，减小热处理过



程中产生的应力。

近年来，由于制备高硬度无机-有机纳米复合陶瓷薄膜和在聚合物及高性能半导体元件表面镀膜的需要，低温热处理技术越来越引起研究者的关注，能量光子（或离子）辐射技术、离子注入技术也被用于凝胶膜的低温后处理而替代传统烧结法。溶胶-凝胶膜后处理技术的原理见图 13.7-3。

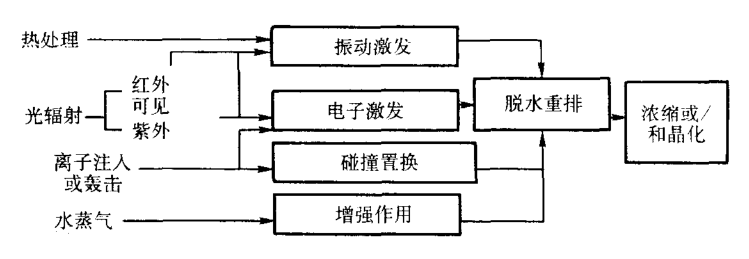


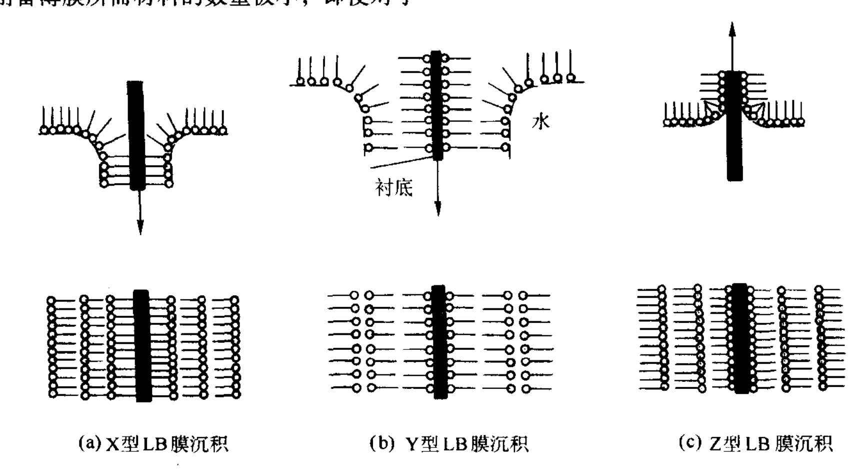
图 13.7-3　溶胶-凝胶膜后处理技术

5　润滑特性分子有序膜和高分子聚合物超薄膜的自组装

在固体表面通过一定的实验技术制备出单分子或多分子的有序超薄膜、高分子聚合物超薄膜，其目的是在不降低其承载能力的情况下，通过控制界面分子的排列，或通过嫁接某种功能团而获得低摩擦系数，甚至出现超润滑状态，从而达到降低摩擦和磨损的目的，因此组装膜有望用于解决微机电系统的润滑问题。该润滑方式和其他许多纳米固体润滑方式一样，其润滑层被事先组装在对偶表面上，因而具有自润滑特征。此外由于制备薄膜所需材料的数量极小，即使对于十分昂贵的润滑剂，材料成本仍不成为主要问题，因此分子有序组装膜是一种节约润滑方式。

5.1　LB 膜

LB 膜是将气液界面上的分子单层膜通过物理机械过程转移到固体基片上来构筑有序单层或多层膜的。膜中分子与基片仅靠物理吸附发生作用，同层膜分子间及相邻分子层间靠范德华力相连，因此膜对环境、热、外压的稳定性差。LB 膜包括 Langmuir 膜和 Langmuir-Blodgett 膜。如图 13.7-4 所示，LB 膜有三种主要沉积型式。



(a) X型 LB 膜沉积　　(b) Y型 LB 膜沉积　　(c) Z型 LB 膜沉积

图 13.7-4　LB 膜的几种不同型式的沉积

LB 膜也是一种很好的软物质润滑材料，它在磁带工业中具有重要意义，润滑作用可以在磁带同磁头接触过程中减少磁带表面损伤。利用 7 层硬脂酸钡 LB 膜降低蒸发钴磁带摩擦系数大约 1/4。据美国 IBM 公司报道，在 SiO_2 表面上沉积硬脂酸镉单分子层，可使其摩擦系数降低很多，从 0.5 降至 0.15。日本 SONY 公司将 LB 膜涂在金属磁带上，由于 LD 膜极薄（约 10 nm），不仅具有十分理想的保护作用，也不影响音质。另外，LB 膜技术已被广泛地应用来解决磁记录装置的润滑问题，现在利用 LB 技术组装有序分子润滑膜，获得了优异的减摩耐摩性能，使软磁盘表面每运行 10 ~ 100 km 的磨损量小于一层原子，硬磁盘磨损率为零。

5.2　SAMs 膜

（1）SAMs 的组装方法

根据传统摩擦学的观点，在边界润滑条件下，如果表面活性类分子能定向排列在对偶摩擦表面，以代替活性分子层间的剪切，代替对偶直接发生摩擦，将会有效地减少摩擦和磨损。为了实现这一理想，摩擦学研究者们一直期望能借助分子自组装技术，把长链有机化合物或聚合物有序组装在摩擦表面，形成一层高度定向致密的超薄膜，使摩擦过程变为分子刷过程，改变摩擦的形式。

分子自组装（SAMs）技术有望实现上述理想。SAMs 是让稀溶液中的活性分子，通过固液界面具有反应活性的不同分子头尾基的化学吸附或化学反应，在基片上形成化学键连接的、取向紧密排列的二维有序单层膜或多层膜。如图 13.7-5 所示，SAMs 从组成和结构上可分为 3 部分：①分子的头基，它与基底表面的反应点以共价键（如 Si—O 键及 Au—S 键等）或离子键相结合，该反应为放热反应，活性分子会尽可能占据基底表面的反应点；②分子的烷基链，链与链之间靠范德华力作用（如果链中带有极性基团，则还有静电作用等）使活性分子在固体表面有序紧密排列，相互作用能一般小于 41.8 kJ/mol（10 kcal/mol）；③分子末端基团，如—CH_3、—COOH、—OH、—NH_2、—SH、—$CHCH_2$ 以及—C ≡ CH 等，通过选择末端基团，可以获得具有不同物理化学性能的表面，如果活性分子的尾基也具有反应活性，则可与别的分子发生化学吸附或反应，继续构筑同质或异质多层膜。头基与基材

的化学作用使活性分子占据表面上每个可以键接的位置，并通过分子间的短程力、色散力和范得华力使已经吸附的分子紧密地排列在一起。因此，SA 膜比 LB 膜更稳定，具有更好的摩擦学应用前景。尽管如此，SA 膜在摩擦学中的应用还处于理论研究和实验室阶段。目前已研究过的 SA 膜有：烷基硫醇、硫化物、二硫化物在 Au、Ag、Cu 表面；羧酸在 Ag、Cu、Al、Fe、玻璃等表面；膦酸、羟肟酸在金属氧化物表面；有机硅在羟基化表面（如 SiO_2/Si、Al_2O_3/Al）；醇、胺在 Pt 表面。SAMs 膜的制膜方法有两种：化学吸附和化学嫁接。

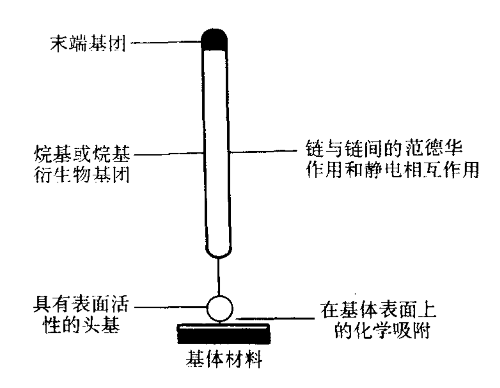


图 13.7-5 SAMS 中各部分组成及其相互作用示意图

化学吸附：在表面活性的有机溶液中，浸入某种表面活性物质的基片，活性剂分子的反应基（头基）与基片表面物质自动发生连续的化学反应，在基片表面形成化学键连接的、取向紧密排列的二维有序单层膜。活性分子在基片表面的化学吸附是一个放热过程，有利于膜的形成，吸附分子将尽可能多地与基片表面键合，尽可能达到紧密排列。烷基硫醇、脂肪酸在洁净金属表面上的成膜就是属于化学吸附。化学键合的单分子膜还可通过物理作用与成膜物质进一步结合形成多层膜。成膜量与溶液中成膜物质的浓度有很大关系，当成膜物质的量达到一定值后，基片上有多层膜出现。在生成多分子层膜的过程中，浓度可能是膜厚的控制因素。

化学嫁接：首先对基片进行化学处理，使基片表面生成活性基团，然后与成膜物质反应，成膜物质的头基与基片的活性基团结合成键，使成膜物质牢牢地嫁接在基片表面。如烷基二甲基（二甲基氨基）硅烷在 Si/SiO_2 基片上生成分子嫁接（如图 13.7-6 所示）。

利用化学嫁接方法也可以生成多层膜，膜层之间的结合依然是共价键，所以结合强度更牢，稳定性更强。当然膜的强度是多种因素共同作用的结果，这些作用包括头基与基片的相互作用，链与链之间的相互作用，基片晶格间距的大小、膜分子定位局限度等。

$$\mathrm{Si{-}OH} + (CH_3)_2N{-}Si(CH_3)_2{-}(CH_3)_nCH_3 \longrightarrow \mathrm{Si{-}O{-}Si}(CH_3)_2{-}(CH_2)_nCH_3$$

图 13.7-6 硅基片上化学嫁接分子膜的成膜示意图

（2）SAMs 的摩擦学性能

SAMs 的摩擦学性能与其组成、结构，特别是末端基团的化学特征有密切的关系。实验发现，具有不同末端基团（—COOH 和—CH_3）的 SAMs 修饰的探针和基材表面之间的黏着力及摩擦力有很大的差异，其大小顺序为：$SAMs_{-COOH}/SAMs_{-COOH} > SAMs_{-COOH}/SAMs_{-CH3} > SAMs_{-CH3}/SAMs_{-CH3}$，这是由于末端基团为—COOH 的 SAMs 表面具有较大的表面能，而表面能越高，摩擦力和黏着力就越大。考察 CH_3-SAMs、N_3-SAMs 和 C60-SAMs 等 3 种 SAMs 的摩擦学性能后发现，其表面浸润性越强，黏着力就越大，摩擦力也越高（所用探针表面为亲水性）。与此相似，当末端为—OH 基团的 SAMs，其表面柔顺性较差，刚性较强，与末端为—CH_3 基团的 SAMs 相比，其表面能也较大，黏着力也较大，其结果是前者的摩擦系数比后者的大 2 个数量级。在考察 $CH_3(CH_2)_{17}SiCl_3$（OTS）和 $CF_3(CF_2)_7(CH_2)2SiCl_3$（FDTS）这两种 SAMs 的抗黏着及降低静摩擦的特性时发现，FDTS 单分子膜可使表面能（相对 SiO_2 表面）降低 4 个数量级，且具有非常好的抗黏着及降低静摩擦的作用。此外，这两种 SAMs 在 N_2 气氛中 450℃下不发生降解，其中 FDTS 的单分子膜在空气中 400℃下保持稳定，具有良好的热稳定性，因而可望在微电子机械的高温润滑领域中得到应用。

SAMs 的分子链长对其摩擦学性能有影响。研究表明，末端基团均为—CH_3，链长分别为 C_{18}、C_{26} 的两种 SAMs，其摩擦学性能与膜的弹性（柔韧性）密切相关（膜的柔韧性与组成膜的分子种类、链长、结构及堆积密度有关）。C_{17} 单分子膜的摩擦力较高，这是由于其分子链短、“柔韧性”大、易变形，使得接触面积和黏着力增大，导致摩擦力增大。在考察云母表面硅烷 SAMs 的摩擦学性能时发现，短链分子 SAMs 的范德华作用能较小，有序性及堆积密度较低、使得耗能模式增多（链的弯曲、倾斜、扭转及扭曲等），摩擦力增大。随着分子链长的增加，吸附的有序分子之间相互作用形成“泊位能”（packing energy），从而封闭振动和能量的耗散渠道，使摩擦力降低。在对比研究硅烷和硫醇 SAMs 的摩擦学性能时发现：当分子链较长（C_{18}）时，两种 SAMs 的堆积密度及有序性相似，因而摩擦力相近；而当分子链较短（C_6）时，两种 SAMs 的摩擦学行为差异较大，这是因为随着分子链缩短，硅烷 SAMs 的堆积密度和有序性明显降低，“柔韧性”明显增大所致。

分子动力学模拟（MD）是研究 SAMs 摩擦学行为的另一种有效手段。分子动力学研究表明，有机有序单分子膜的滑动摩擦过程中可能存在分子链的应变及膜之间的黏滞两种能量耗散模式：第一种与单分子膜的剪切应变及其突然释放有关，在弱的作用下这种方式可能消失，而主要表现为热活性模式；第二种与相互作用的两层膜中原子之间持续的碰撞有关，类似液体黏滞行为，受到分子链扭转变型（Rotator transtion）的强烈影响。对烷基硫醇在金表面的摩擦学行为的分子动力学研究和实验同时表明：①单分子膜在压缩过程中存在着结构转型，硫醇头基在基片上的排列由立方堆积转为斜切堆积；②摩擦力与正压力成正比，符合阿芒定律；③在单分子压缩和两单分子膜相互作用的情形下，滑动时能量和耗散表现为烷基链倾角的摆动。随着上表面的滑动，下表面的单分子层重新定向，在最优化情



况下甚至可达方位角180°。重新定位过程约需要20 ns，这一时间足以允许滑动时任何形式的能量耗散。

嫁接单分子膜的摩擦学特性与烷基链长度、嫁接密度、制备方法等有着很大的关系。用AFM对Si/SiO_2（100）表面上长链烷烃嫁接单分子膜观察表明，基片上嫁接的密度越高，单分子膜的微观摩擦磨损性能就越好。用复式嫁接法把C_{18}嫁接在Si/SiO_2表面后，可使其微观摩擦系数从0.3降到0.18，并相应延长润滑寿命。球盘往复摩擦试验表明，C_{18}和C_{22}嫁接单分子膜可使摩擦系数从0.5降低到0.1。

进一步研究表明，微观摩擦力与膜的表面形貌无多大关系，影响膜摩擦学性能的关键因素是膜的性质。表面膜中膜的缺陷越小，其摩擦学性能越好。

对不同聚合物自组装单分子膜在甲苯中的摩擦学性能的研究表明，SAMs之间存在着有限的相互渗透，当基片之间的压缩距离D保持在$2L$（L为聚合物分子链长）和D_0（D_0表面间隙临界值，$D_0/L\approx0.1\sim0.15$）之间时，摩擦处于相当低的水平（摩擦系数为0.001）；但当在较高压力，即$D<D_0$时，摩擦力急剧上升。前者归因于压缩时浓度升高所导致的黏度急剧增加。具有较低玻璃化温度的聚合物有望作为高压缩条件下的单分子膜润滑剂。

另外的研究表明：自组装膜的摩擦系数随自组装分子表面能的增大而增大，随其黏度的增大而减少；双层分子膜的润滑性能比单层好。

SAMs摩擦学特性的研究业已取得了重要进展，主要表现在以下几方面。

1）对自组装单分子膜的结构特别是其表面物理化学性质与摩擦学性能之间的关系已经有了初步的认识。

2）在针对SAMs微观摩擦学性能的研究中，对影响摩擦力的主要因素有了初步认识，其摩擦力的影响因素可用以下两式表述：

$$F_f=\mu F_n+f_0 \tag{13.7-2}$$

$$F_f=C_1F_n^m+C_2F_n+C_3 \tag{13.7-3}$$

式中，F_f为摩擦力，F_n为负荷，μ为摩擦系数，C_1、C_2和C_3为与材料性质有关的常数；$0<m<1$与结点的形状有关（球-面接触时$m=2/3$）。式（13.7-2）中第一项与接触表面的粗糙度及负荷有关，第二项（f_0）为与分子及原子水平上的黏着力有关的量，在微观摩擦学中一般不能忽略。式（13.7-3）中第一项（$C_1F_n^m$）与接触面的表面能有关，第二项（C_2F_n）与接触面的粗糙度有关，第三项（C_3）为与接触表面变化有关的量。

3）在针对SAMs微观摩擦学性能的研究中得到了一些规律性的实验结果。例如，SAMs的表面能越高、润湿性越强，摩擦过程中的黏着力越大，摩擦力越高；SAM与LB膜都有良好的润滑效果，但LB膜的承载能力低和稳定性较差，其抗磨性能不如SAMs；SAMs的表面形貌相与摩擦力相之间并不呈完全对应关系，摩擦力的变化可能与表面“突起”的斜率及SAMs中的缺陷有关；SAMs的微观磨损实验表明，磨损往往从缺陷处开始，因此制备缺陷含量低的SAMs体系可能是改善其抗磨性的重要途径；SAMs所处的环境对其摩擦学性能有重要影响。

5.3 MD膜

MD膜是利用有机或无机阴阳离子之间的静电相互作用为成膜驱动力，通过相反离子体系的交替分子沉积制备成的一种层状有序超薄膜。MD膜及其技术已引起国际学术界的注意，目前，MD膜的表面改性技术已成功应用于摩擦学、光化学、酶和纳米粒子的组装等领域。

以聚对磺酸钠苯乙烯（PPS）为聚阴离子，聚烯乙基氯化氨（PAH）为聚阳离子，交替沉积制备的多层聚合物纳米复合MD膜为例，其制备过程为：将载玻片或单晶硅片在80℃的98%H_2SO_4和30%H_2O_2（体积比7:3）的混合液中浸渍40 min，用蒸馏水洗净，然后在$H_2O:H_2O_2:NH_3=5:1:1$（体积比）的溶液中，于40℃下浸渍30 min，用蒸馏水洗净，高纯N_2吹干；再在5%（体积分数）3-氨丙基三乙氧基硅烷水溶液中浸渍18 h。将经过上述处理程序的基片浸入0.1 mol/L溶液中进行彻底质子化处理，取出后浸入2.0 g/L的PSS溶液中20 min，取出后用蒸馏水洗净，高纯N_2吹干；然后再浸入1.25 g/L的PAH溶液中20 min，取出后用蒸馏水洗净，高纯N_2吹干。循环以上过程，即可制得不同厚度的多层聚合物纳米复合膜。

在DF-PM型动静摩擦系数精密测定装置上考察薄膜与GCr15钢球（直径3 mm）对摩时的摩擦磨损性能，选用载荷分别为0.5、1、2、3N，滑动速度为0.17~2.33 mm/s连续可调，摩擦副接触形式为点接触单向滑动，以摩擦系数急剧增大时所对应的往复次数来评价薄膜的耐磨寿命。结果表明：所制备的聚合物复合膜具有减摩作用，原因是单晶硅表面沉积聚合物超薄膜可以降低表面的黏着力，对硅表面具有微观修饰作用，从而降低其同钢对摩时的摩擦系数；单晶硅表面分子沉积聚合物纳米复合膜的摩擦学特性同超薄膜的层数相关，沉积层数较多的MD膜耐磨寿命较长。对4层PSS/PAH（9.4 nm）和8层PSS/PAH（18.8 nm）复合MD膜进行加热处理，加热条件分别为：30 mim升温至150℃，保温30~60 min；30 min升温至180℃，保温60 min。此MD膜加热处理后其摩擦系数和膜的耐磨寿命得到明显改善。

5.4 高分子聚合物超薄膜

具有润滑特性的自组装膜研究大多集中在短分子的自组装，将反应性官能团置入聚合物分子链同样可以实现高分子聚合物分子的自组装。聚合物分子自组装大多是在微电子领域应用较多的单晶硅上进行的。由于聚合物链间的熵排斥，可以使超薄膜的摩擦系数降得很低。如端基吸附聚苯乙烯超薄膜的摩擦系数可降低至0.001。

Luzinov等以马来酸酐为锚固基，研究了其与苯乙烯、乙烯共聚物在端胺基单分子膜上的自组装和聚合物膜的纳米摩擦学性质，发现聚合物层具有减摩抗磨作用。现以硅表面聚苯乙烯自组装超薄膜为例对高分子聚合物超薄膜的摩擦学特性加以说明。

由苯乙烯与乙烯基三乙氧基硅烷的自由基共聚得到自组装聚合物，产物经甲苯溶解—甲醇沉淀3次加以纯化，60℃真空干燥，采用凝胶色谱（GPC）测定相对分子质量为5400。将单晶硅片或玻璃片置入体积比为7:3的浓硫酸/30%过氧化氢混合液中，在90℃下保温2 h，将基片取出用蒸馏水冲洗，高纯氮气吹干，立即浸入浓度分别为20 mg/mL和1 mg/mL的聚合物/无水甲苯溶液中，在固定的成膜温度和时间下自组装成膜，将成膜后的基片用CH_2Cl_2超声洗涤以除去物理吸附的聚合物，将在两种浓度下得到的自组装膜分别标记为PF-20和PF-1。然后采用日本协和株式会社制造的动摩擦系数精密测定装置评价自组装超薄膜同GCr15钢球对摩时的摩擦磨损性能。

图13.7-7示出了不同载荷下自组装聚合物薄膜同钢对摩时摩擦系数随往复次数的变化关系曲线。空白基片在1~2次往复摩擦后摩擦系数迅速增大到0.7~0.8。而经自组装聚合物薄膜后，在低载荷下的摩擦系数大幅度降低；以0.5 N载荷为例，PF-20和PF-1的摩擦系数分别为0.14和0.08，PF-1的润滑作用更加明显，可能与薄膜的表面粗糙度及厚度有关。此外，两种超薄膜的耐磨寿命亦表现出明显的差异，PF-1的抗磨性能明显优于PF-20。

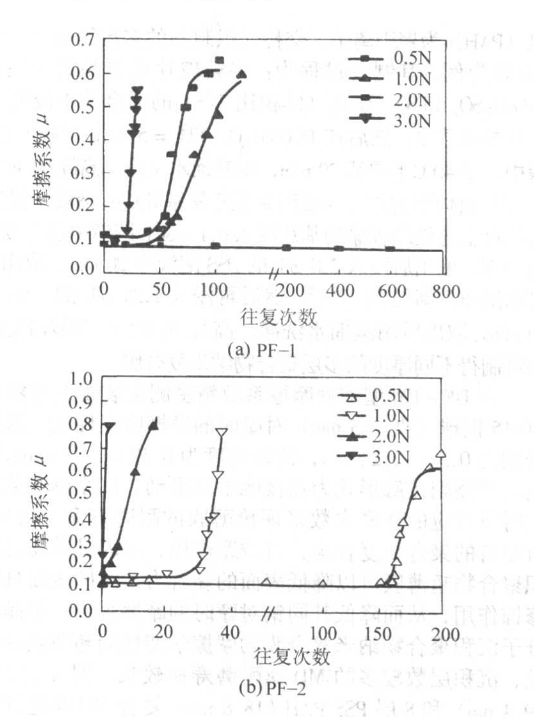
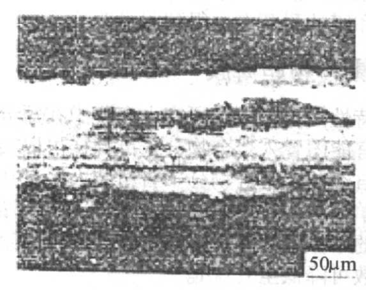


图 13.7-7　自组装超分子膜摩擦系数随往复次数的变化关系

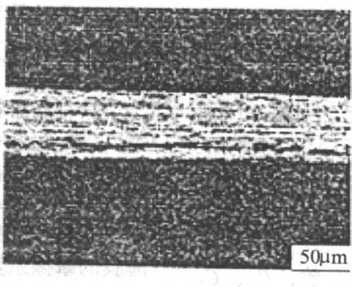
图 13.7-8 示出了超薄膜磨痕表面形貌 SEM 照片。可见 Si 基体在 0.5 N 载荷下往复 100 次后的磨斑较宽，且可见严重断裂及剥落迹象。硅基体表面自组装 PF-1 和 PF-20 超薄膜后，磨斑尺寸明显减小，磨损表面呈现轻微黏着磨损特征，且硅基体未见破坏迹象，说明自组装聚合物薄膜对硅基体具有一定的抗磨保护作用。特别应该指出的是，PF – 1 比 PF – 20 表现出了更好的抗磨作用，其在往复 500 次后的表层材料损伤依然较为轻微，而 PF – 20 在往复摩擦 100 次后表面边缘区域发生轻微磨损。这同其相应的耐磨寿命测定结果相同。

6　纳米固体润滑/耐磨超薄膜

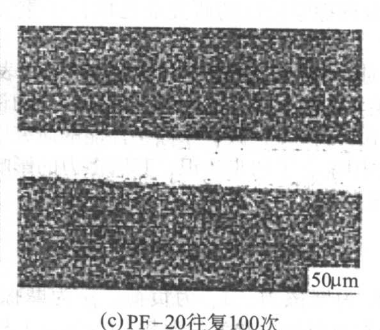
纳米固体润滑超薄膜实际上就是在基材组元上组装具有摩擦学性能的二维纳米材料——纳米膜。随着纳米制备技术的研究开发，现在已可以通过 PVD、CVD、Sel-gol 法和电化学方法制备纳米固体润滑超薄膜。纳米固体润滑超薄膜大体上可分为两大类，一类是软质的固体润滑膜，另一类为硬质或超硬质的固体润滑膜。前者剪切强度低，摩擦系数小，如纳米 Au、Ag、Sn、In 膜，纳米 MoS_2、PTFE、石墨膜等；后者膜的硬度高，耐磨能力强，如各种陶瓷膜、DLC 膜、金刚石膜等。纳米固体润滑膜可以是单层膜、多层膜，也可以是复合膜；可以是金属膜，也可以是非金属膜、陶瓷膜。




(a) 基体



(b) PF–1往复500次



(c) PF–20往复100次

图 13.7-8　硅基体及聚合物超薄膜磨损表面行貌的 SEM 照片

6.1　纳米固体润滑单层膜

纳米固体润滑单层膜大致可分为两大类，一类是以降低摩擦系数为主要目的的软质膜，另一类是以减少磨损为主要目的的硬质膜。溶胶 – 凝胶法无机纳米陶瓷薄膜较早用做硬质薄膜，但对其微观力学性能的研究尚未达成共识。Fabes 等采用超微米检测技术测定了蓝宝石表面 SiO_2 薄膜的显微硬度和弹性模量，并研究了薄膜厚度、压入深度和热处理温度对薄膜硬度和模量的影响。结果表明，在厚度小于 100 nm 时，薄膜的硬度和弹性模量随膜厚的减小而增大；薄膜的表面层硬度较中间层高，当经 1 000℃热处理后薄膜表面硬度甚至与块状纳米 SiO_2 的相当。Paterson 等利用 XRD、AES、AFM 及超微米检测仪研究了膜厚对不锈钢表面多层 ZrO_2 薄膜的结构、表面形貌和微观力学性能的影响。发现随膜厚增加，薄膜的显微硬度增大（最大为 6.12 GPa），弹性模量基本不变；同时发现薄膜与基底界面间基底氧化层厚度也随膜厚增加而增加。薄膜硬度的增大可能与氧化层厚度增加及多次热处理有关。他们还报道了不锈钢基底表面 ZrO_2 – Al_2O_3 纳米层状复合薄膜的制备和性能研究，薄膜的硬度和弹性模量分别是（10.3 ± 0.83）GPa 和（240 ± 22）GPa，划痕试验施压高达12 GPa时薄膜未剥离，该薄膜在 850℃时能有效防止不锈钢的热氧化。但 Olofinjana 等在热处理和膜厚对 TiO_2 薄膜的微观力学性能影响时发现，TiO_2 薄膜的显微硬度和弹性模量随热处理温度升高而增大，与膜厚无关，550℃高温烧结处理后薄膜的显微硬度和弹性模量分别为 1.5 GPa 和 85 GPa，他们认为高温处理导致 CH-的消除和薄膜晶化，从而使薄膜的硬度和模量的增大。

紫外辐照、离子轰击等可促进凝胶膜的致密化和晶化，从而改善薄膜的性能。Jämting 等报道了 H^+ 轰击对溶胶-凝胶 TiO_2 膜微观力学性能影响，结果表明，薄膜的力学性能与 H^+ 轰击的剂量有关，当 H^+ 剂量为 3×10^{16} ions/cm^2 时，薄膜硬度和弹性模量值最大。H^+ 轰击薄膜与热处理薄膜的力学性能表现出类似的趋势。Guglielmi 等研究了氮离子注入纳米 SiO_2 – TiO_2 薄膜，根据注入剂量的不同可制备硬质氮化物或氧氮化物薄膜。Chan 等报道了 UV 辐照和低温热处理对聚合物基底表面 SiO_2、SiO_2- 无机复合薄膜及 SiO_2- 有机复合薄膜的微观力学性能的影响，发现两者均可有效促进薄膜的致密化，提高薄膜的力学性能，纳米检测分析表明薄膜的硬度和弹性模量分别为 2.5 ± 0.27 GPa 和 13.6 ± 0.4 GPa。同时实验还发现聚合物基底表面氧等离子体刻蚀处理能增强薄膜的附着力。

应力是影响薄膜性能的重要因素之一。Brenier 等通过激光束反射法测定基底曲率研究了致密化过程中无定形 ZrO_2 薄膜的应力产生和发展，他们认为当温度低于 300℃时薄膜



的主要致密化机理是乙酰丙酮的消除和凝胶的聚合，因而仅产生很弱的应力；当温度高于350℃时由于自由空间的减小，应力迅速升高。Mehner等用XRD检测研究了热处理温度对ZrO_2薄膜晶化和残余应力的影响，发现热处理过程中ZrO_2首先形成亚稳态的立方或四方相，当温度高于600℃时形成单斜相，同时伴随着高达750 GPa压缩应力的产生，他们认为这是ZrO_2的t→m相变引起4%体积增加所致。

最近几年，中科院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室在溶胶－凝胶无机纳米陶瓷用做润滑薄膜方面开展了大量的研究，实验发现，玻璃基底表面浸涂的溶胶－凝胶膜在室温下具有良好的减摩抗磨性能，主要原因是这些薄膜具有纳米结构，因而表现出较好的塑性变形能力，能使摩擦应力得到一定程度的释放，避免了严重的脆性断裂。薄膜的摩擦学性能与其组成、结构和工艺过程密切相关。例如，聚乙二醇400改性可改善Al_2O_3薄膜的减摩抗磨能力，SEM观察发现，Al_2O_3薄膜的磨损机制主要是磨粒磨损和微观断裂，而有机改性薄膜主要是塑性变形和微观断裂；掺杂降低了TiO_2薄膜的摩擦学性能，掺杂薄膜的磨损形式主要表现为脆性断裂、磨粒磨损以及剥落等；工艺过程对摩擦学性能有重要影响，硅酸钠水溶液法SiO_2薄膜的性能优于硅酸乙酯法，摩擦过程中硅酸乙酯法制得的薄膜呈现严重的剥落。

Talor等报道了室温～500℃下TiO_2-SiO_2、SiO_2-NiO、TiO_2-NiO复合薄膜的摩擦学性能与组成、结构关系的研究，发现不论室温还是高温下67% TiO_2－33% NiO（质量分数）复合薄膜由于钛铁矿相$NiTiO_3$的形成具有最低的摩擦系数和最长的使用寿命。

纳米陶瓷薄膜的摩擦磨损试验结果总结于表13.7-2。

表13.7-2 纳米陶瓷薄膜的摩擦试验结果

薄膜	条件		摩擦学特性		
	载荷 /N	滑动速度 /mm·min^{-1}	摩擦副	摩擦系数	磨损寿命（滑动周期）
$Al_2O_3$①	1.0	90	Si_3N_4球	0.1～0.25	45
Modified $Al_2O_3$①				0.12	2 310
$TiO_2$①	1.0	90	GCr 15钢球	0.16～0.18	380
CuO，La_2O_3－doped $TiO_2$①				0.15～0.3	<500
$La_2O_3$①	1.0～3.0	90	Si_3N_4球	0.085～0.115	＞5 000
SiO_2（硅酸乙酯法）①	1.0～3.0	90	Si_3N_4球	0.08～0.10	＞5 000 475
SiO_2（硅酸钠水溶液法）①	1.0～3.0	90	Si_3N_4球		不具备抗磨减摩性能
67 mol % TiO_2－NiO②	1.0	1 200	TiC针	0.23	＞3 600

① 往复式摩擦试验机。
② 盘式试验机，摩擦系数：0.50（500℃）。

另外，在切割过程中，玻璃等脆性材料的表面上会形成大量微裂纹，这些微裂纹可导致材料实际机械强度下降，因而需要镀制薄膜来提高机械强度。Endres等报道了溶胶－凝胶SiO_2对切割玻璃力学性能的增强，结果表明，厚度为100 nm的SiO_2薄膜可将玻璃的断裂强度提高67%（σ_{bb}从24 MPa升高到40 MPa，三点弯曲试验）。高分辨SEM观察认为SiO_2薄膜的增强机理是裂纹、缺陷的恢复和嵌位作用。

溶胶－凝胶法纳米复合陶瓷用作耐磨薄膜方面，Wilkes及其同事开展了大量的研究工作，并研究了溶胶－凝胶工艺条件，如pH、水浓度、水解时间及固化温度对无机－有机纳米复合陶瓷薄膜的抗磨性能和硬度的影响。他们主要是采用金属醇盐（硅、钛、铝和锆）和三乙氧基硅烷的胺或醇衍生物为前驱体，在多种塑料和金属基体上旋涂制备耐磨性能优异的薄膜材料。实验还发现，利用3－氨基丙基乙氧基硅烷对聚合物基底进行预处理可提高薄膜与基底的结合强度。Que等报道了TiO_2/SiO_2/ORMOSIL复合薄膜的制备，其前驱体为硅酸乙酯、钛酸丙酯及缩水甘油醚氧丙基三甲基硅烷，同时研究了热处理温度、TiO_2含量对其性能的影响。结果表明，热处理温度升高，膜硬度增大；TiO_2含量增大，折射指数增大。EDS分析发现热处理温度达1 000℃时，薄膜中仍有30 %的碳存在，故认为薄膜的高硬度是由于在膜中形成了高硬度的TiC纳米颗粒，该复合薄膜可用作硬质光学薄膜。Iwamoto等利用硅酸乙酯（TEOS）－乙烯基三乙氧基硅烷（VTES）和TEOS－异丙醇钛－VTES两种溶胶－凝胶过程成功地在聚对苯二甲醇乙二醇酯基体上制备硬质薄膜，并借助Si NMR分析验证了两相间存在化学键。征茂平等人研究了TiO_2/聚乙烯吡咯烷酮（PVP）纳米复合薄膜的显微硬度，发现热处理温度升高，薄膜硬度增大，经270℃热处理，其维氏硬度可达265 GPa，这种高硬度是由于TiO_2和PVP间键的交叉链接造成的。王金平等以缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷和钛酸乙酯为前驱体，在聚碳酸酯（PC）板上涂制复合耐磨薄膜，并通过浊度仪测量磨损轨道上的浊度来评价薄膜的耐磨性能，发现涂敷PC的磨损率仅为无涂敷PC的14%。

浸涂－热解法也是一种制膜方法。以$(NH4)_2MoS_2\cdot 4H_2O$和乙二胺为原料，制备浓度为0.1 mol/L的MoS_2前驱体溶液（$(H_3NC_2H_4NH_3)_2MoS_2$溶液）。采用浸渍－提拉法涂膜，垂直提拉速度为42.4 cm/min，环境温度15℃，相对湿度45%～55%。将涂制的薄膜在空气中快速升温至250℃，再在氮气气氛中于500℃下烧结30 min，然后自然冷却至室温，即得棕色透明的纳米MoS_2薄膜。制膜过程中发生的主要反应为

$$(H_3NC_2H_4NH_3)_2MoS_2 \longrightarrow H_2NC_2H_4NH_2 + H_2S + MoS_3$$

$$MoS_3 \longrightarrow MoS_2 + S$$

图13.7-9为MoS_2薄膜的AFM形貌。可以看出，MoS_2薄膜由粒径均匀的纳米微粒组成，结构致密，表面光滑平整，$R_{ms} < 0.3$ nm，无明显的晶粒长大。

用DF－PM型静－动摩擦系数测量纳米MoS_2薄膜的摩擦学系数时，结果表明：玻璃基底与GCr15钢球对摩时，由于玻璃表面发生了严重断裂，因而摩擦系数和磨损率较高，4个滑动周次后摩擦系数上升到0.7～0.8。图13.7-10示出了不同负荷下玻璃基底表面纳米MoS_2薄膜同钢对摩时的摩擦系数随滑动次数变化的关系曲线。可见，当滑动速度为90 mm/min而负荷≤1.0 N时，薄膜具有良好的减摩抗磨性

能，其耐磨寿命大于 5 000 次，当负荷为 1.0 N 时摩擦系数最低达 0.12。磨损表面形貌显微分析表明：在低速和低负荷下薄膜的磨损机制主要是塑性变形和轻微黏着转移，而在较高负荷和速度下的主要磨损机制为塑性变形和严重剥落。

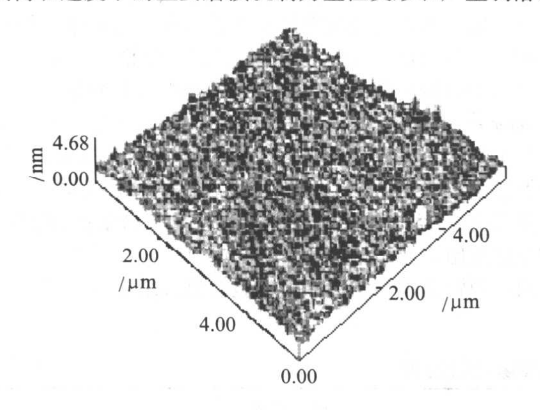
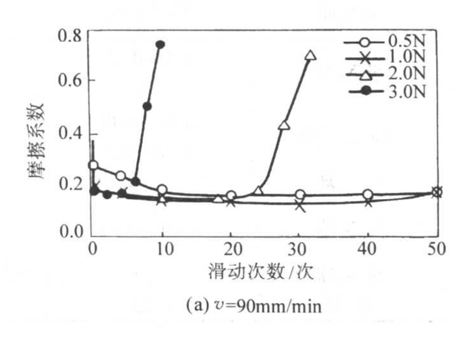


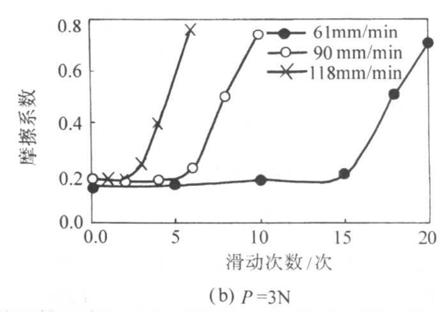
图 13.7-9 纳米 MoS_2 薄膜表面 AFM 形貌

以 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 和 $TiCl_4$ 为原料，用溶胶－凝胶法可制得高取向的 TiO_2-ZrO_2 复合薄膜，该复合薄膜均匀致密，具有四方 ZrO_2 结构；复合薄膜具有良好的减摩抗磨性能。在 0.5 N低负荷下，复合薄膜与 AISI52100 钢和 Si_3N_4 对磨时的摩擦系数为 0.14～0.20，耐磨寿命大于 5 000 次。TiO_2-ZrO_2 复合薄膜用作特殊条件下的减摩抗磨保护性涂层。

现在制备的纳米超薄膜有：Ti（N、C、CN、N）、（V、Al、Nb）N、Ni－Cu、Al_2O_3、SiC 及 Cu、Ni、Al、Ag、Au、金刚石等。其中 TiN、Al_2O_3、TiC 是较典型的超硬膜，其显微硬度 HV 分别为 1 950、3 000、3 200，抗磨顺序是：TiC > TiCN > TiN > Al_2O_3。这些膜在微机械、微电子领域制作耐磨、耐腐蚀涂层及其他功能涂层将会有重要应用。C_3N_4 是另一有应用前景的硬质膜。自 Liu 等首次用理论预测存在一种比金刚石还硬的碳氮化合物（β-C_3N_4）后，已可用多种方法合成它，但现在还不能获得纯的 β-C_3N_4 晶体。在 Si、Pt 上合成的含有一定量 α-C_3N_4 的 β-C_3N_4，其体积弹性模量可达 349 GPa。



(a) v=90mm/min



(b) P=3N

图 13.7-10 MoS_2/GCr15 钢摩擦系数－滑动次数的变化关系曲线

6.2 纳米固体润滑/耐磨多层膜

尽管纳米多层超薄膜制备工艺较复杂，但为了弥补纳米固体润滑/耐磨单层膜的某些不足，从制备方法和摩擦学性能设计等方面发展了多层膜。纳米多层超薄膜仍以 PVD、CVD 方法为主，但由于 PVD、CVD 法工艺复杂、成本昂贵，不宜大面积制备。近两年，电沉积法因设备简单、工艺成熟而逐渐受到重视。经过发展，利用电沉积技术已能制备厚度小于 1 nm 的纳米单层或多层超薄膜。另外，Sel-Gol 法因化学计量比易控、成分均匀、成膜面积大等优点亦广泛用于 2D-n 的制备。用模仿动物牙齿和骨骼生长的方法、用激光剥蚀和真空气量控制的方法也可制作 2D-n。将单晶硅片上的聚酰亚胺 LB 薄膜真空热解可制得 β-SiC 单晶超薄膜。

现在制备的 2D-n 有：Ti（N、C、CN、N）、（V、Al、Nb）N、Ni-Cu、Al_2O_3、SiC 及 Cu、Ni、Al、Ag、Au、金刚石等。其中 TiN、Al_2O_3、TiC 是较典型的超硬膜，其显微硬度 HV 分别为 1 950、3 000、3 200，抗磨顺序是：TiC > TiCN > TiN > Al_2O_3。这些膜在微机械、微电子领域制作耐磨、耐腐蚀涂层及其他功能涂层将会有重要应用。

超薄膜涂层工艺已日趋成熟。日本住友电工公司推出了一种高速强力型钻头，它是在韧性好的 K 类硬质合金基体上交互涂覆了 1 000 层 TiN 和 AlN 超薄膜涂层，涂层厚度约 2.5 μm。使用表明，该钻头的抗弯强度于断裂韧性可大幅度提高，其硬度则与 cBN 相当，刀具寿命可提高 2 倍左右。该公司还开发出 ZX 涂层立铣刀，超薄膜镀层层数达 2 000 层，每层厚度约 1 nm，用该立铣刀加工 60HRC 的高硬度材料，刀具寿命远高于 TiCN 和 TiAlN 涂层刀具。日本日立工具公司推出的 GM20、GM25 多层厚涂膜层刀片，它是在比普通 CVD 涂层稍低温度条件下（约 800～900℃）进行的，以形成耐磨性很高的柱状结晶，为了提高刀片的抗黏附性，再在刀具表面上涂覆一层 Al_2O_3 膜。据称，这种镀膜的厚度大，韧性高，与基体结合紧密，抗崩刃性好，尤其适于断续切削的工作，刀具寿命可比一般涂层刀片高 1.5～2 倍以上。

6.3 纳米润滑/耐磨多层叠膜

叠层膜是广义上的金属超晶格，因二维表面上形成的特殊纳米界面的二元协同作用，表现出既不同于各组元，也不同于均匀混合态薄膜的异常特性——超模量、超硬度现象、巨磁阻效应和其他独特的机械、电、光及磁学性能等，在表面改性、强化、功能化改造及超精度加工等领域极具潜力。现在通过 PVD、CVD 和电沉积技术已制备 Cu/Ni、Cu/Pd、Cu/Al、Ni/Mo、TiN/VN、TiC/W、TiN/AlN 等几十种纳米多层叠膜，其中不少具有摩擦学应用前景。

无论是多层膜还是多层叠膜，复合化是其发展重要方向之一。例如计算机硬盘就是由磁介质、超薄碳膜保护层、厚度为 1～2 nm 的高分子润滑膜和纳米级气体润滑膜所构成的复合系统。

7 超固体润滑膜

近年来，随着纳米摩擦学和 MEMS 发展，固体润滑领域中一个崭新的领域——超固体润滑（Ultra-solid-lubrication）正在悄然兴起。由于超润滑层厚度很小，绝大部分为纳米级，因此从其尺寸上看，超固体润滑实际上是通过纳米固体膜来实现的，属于纳米固体润滑范畴。所谓“超固体润滑”指的是在干接触条件下，摩擦系数在 0.01 以下的特殊固体润滑。常用的固体润滑剂，如石墨、二硫化钼、PTFE 等摩擦因数均在 0.01 以上。由于超固体润滑的这一特点，从而



具有很高的应用价值，特别是在减小 MEMS 中的摩擦磨损，提高其性能和寿命方面，超固体润滑技术具有很强的应用背景。另外，发展超固体润滑，实现超低摩擦和特长寿命（10～30年），也是空间技术发展的要求。因为卫星和飞船精确定位时，要求部件具有超低摩擦、低转矩噪声和低转矩干扰。

7.1 超固体润滑发展现状

尽管超固体润滑的研究起步较晚，但由于这一研究领域在现代加工制造领域中极具应用前景，因此一开始就受到人们的重视，并已取得了一些研究成果。法国 J M Martin 等人利用溅射法制得的 MoS_2 多晶薄膜，在继续维持制备过程中所采用的超高真空条件下进行摩擦实验，这样可以保证获得的 MoS_2 膜不会混入任何杂质，结果测得的摩擦系数小于0.002。在对摩擦生成物的显微分析中发现，多晶 MoS_2 的（001）晶面间存在着晶格的角偏斜，认为这可能是在膜内出现超润滑的原因。日本工业大学利用 CVD 法在高气压、低电压条件下制得的非晶碳膜（a—CH），真空摩擦实验表明其摩擦系数也小于0.01。随后的分析表征证明，薄膜产生超润滑的根本原因，在于其中含有大量结合状态下的氢，摩擦过程通过摩擦化学反应新生成的 C（sp^3）—H 也起着润滑作用。为了模拟这种超润滑现象，他们在类金刚石膜（DLC）上沉积了一层 WS_2 薄膜作为润滑剂，真空的摩擦实验表明，其摩擦系数仅为0.007。在分析产生超滑原因时他们认为：从沉积到摩擦学实验都是在高真空中进行的，因此 DLC 膜上沉积的具有层状结构的 WS_2，其层间纳米空间没有吸附物质，抗剪力弱的缘故。日本桑野博喜先在不锈钢 SUS440C 平板上利用高速原子束溅射 40 nm 厚的 BN 硬质膜，然后再在这个硬质膜上形成一层 100 nm 厚的 MoS_2 软质膜，构成复合润滑膜。摩擦实验显示摩擦系数小于0.005，这个值仅是单一 MoS_2 膜摩擦系数的1/5，摩擦寿命提高了5～10倍。

从材料上看，具有球状结构的 C_{60}（分子直径约0.71 nm，内腔直径约0.3 nm）可作为潜在的超固体润滑材料。因 C_{60} 具有中空对称的球状结构，分子间以弱的范德华力结合，表面能低，化学稳定性高，其分子链异常稳定，在摩擦过程中的作用近似于 MoS_2 层状结构，容易在摩擦副表面形成沉积膜，其球状结构可在摩擦副间自由滚动。另外，C_{60} 具有独特的物理特性，如抗压性能好（高于金刚石），显微硬度高（达18 GPa），且其晶体硬度随压力增加而随之增加。C_{60} 以上特性为其摩擦学应用创造了得天独厚的条件。特别是若能将 C_{60} 表面进行全氟化化学修饰，形成一种氟包碳的球状特殊结构。全氟化后的 C_{60} 表面氟原子为富电子原子，当全氟化 C_{60} 纳米粒子相互靠近时，会因其近程排斥作用阻止粒子发生团聚。全氟化 C_{60} 还可改善 C_{60} 热稳定性和耐腐蚀能力。全氟化 C_{60} 若用作固体润滑材料，在一定条件下都有可能真正实现“分子轴承”作用，成为一种具有超润滑结构的超固体润滑材料。

7.2 超润滑的实现条件

一般在干接触条件下，摩擦系数与真空度成反相关系，即真空度越高，摩擦系数一般越大。对偶表面原子为了降低其表面能，极易与周围介质发生作用形成表面膜，其摩擦系数将随着吸附膜厚度和强度的增加而变化，通常情况下是减少。表面膜中氧化膜对摩擦系数的影响最大。氧化膜对减少摩擦磨损往往是有利的，因氧化膜既可以防止对偶直接接触，又因其具有较小的摩擦系数，可阻止摩擦时发生咬合。当对偶工作气氛真空度提高后，吸附膜和氧化膜厚度都减小，因而摩擦系数增加。

在高真空下，对不互溶的对偶情况就有所不同。最典型的例子是白金与纯铝之间的摩擦系数随环境压力变化的规律（如图13.7-11所示），在压力小于50 Pa以下，真空度越高摩擦系数越小，在气压为 2.5×10^{-4} Pa 时，摩擦系数仅为0.005。在上述过程中，由于真空度高，通过氧来产生氧化膜以此降低摩擦系数作用已十分有限，而因氧的存在产生的粘结阻滞作用却更为明显，在此情况下真空度越高摩擦系数当然就越小。为了证明这一推论，有人在其他条件不变的条件下，给上述对偶摩擦表面上涂上油，结果摩擦系数反而增大，说明通常情况下用作润滑剂的油在这里起了一个粘合阻滞的作用。另外，还对滑动速度对摩擦系数的影响进行了试验，发现随着滑动速度的提高摩擦系数减小。其原因可能是滑动速度提高后，摩擦表面来不及形成起粘合作用的吸附膜，故摩擦系数相应减小。但是从图13.7-10中也可以看出，在压力为8 000 Pa附近摩擦系数也很低，这可能是在此条件下形成的氧化物膜引起的摩擦系数减少，能较好地抵消因吸附氧产生的粘合阻滞的作用。

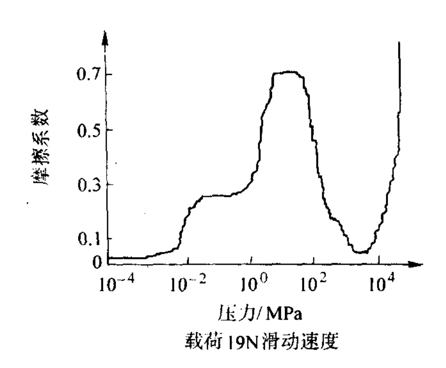


图13.7-11 摩擦系数随环境压力的变化关系

以往固体润滑剂的开发都是以容易滑动的层状化合物为中心，如石墨、二硫化钼等。由于滚动摩擦的摩擦系数比滑动摩擦要小两个数量级。宏观条件下滚动摩擦 $\mu=AW^n$，载荷 W 越小，摩擦系数 μ 越小。日本一学者将滚动摩擦机理引入滑动摩擦，最终实现了超润滑。其实验过程为：先用脉冲激光法制成粒径为5～10 nm的金刚石纳米粉，再用烧结法制成质量比例为50%的纳米金刚石铝基复合材料，在空气中进行的摩擦实验发现，摩擦系数随着载荷的减小而减小。在载荷为0.005 N时出现了摩擦系数为0.005的超润滑。为了弄清超润滑机理，用原子力显微镜 AFM 对摩擦过程中产生的磨屑形貌进行了观察，用摩擦力显微镜 FFM 测量了探针针尖与磨屑作用时产生的摩擦力。按理说针尖沿试件表面上升时，对应的摩擦力该大，针尖下降时对应的摩擦力应减小，但实际结果恰好相反。分析认为这是由于纳米金刚石粒子具有“纳米滚动轴承效应”的缘故。他们认为要实现“纳米滚动轴承效应”，须满足以下五个条件。

1）粉末粒子需为球形或近似于球状。

2）粉末粒径须是纳米级的，且为刚性，但作为集合体的粉末粒子间的结合力要小。

3）与其相摩擦的对偶必须硬，且表面粗糙度小。

4）在硬的摩擦对偶表面上要容易形成粉末粒子。

5）要有适当低的载荷及滑动速度。

7.3 MEMS 中的摩擦问题

自1988年第一个微型静电马达诞生后，MEMS 的研究受到了人们极大的关注，发展也很快，特别微型的传感器、微型的光学器件已经实用化。但对于含有驱动器的，即有相对回转或移动动作的 MEMS 装置，还存在不少问题，其中一个



重要问题就是摩擦、磨损以及与此相关的性能和寿命问题。在宏观世界里，如果一个物体没有什么东西支撑着就会掉下来，但在微观世界里，这个常识就不成立了。比如有些我们肉眼看不见的尘埃，由于质量很小，一直在空气中游动而不会掉下来。这是由于尺寸微型化后，与尺寸三次方成正比的体积效应（如重量、惯性力等）相对减弱，而与尺寸二次方成正比的表面效应（如表面摩擦、散热等）上升为主要地位。尘埃之所以能在空气中游动，就是因为它与气体分子间的摩擦力大到了可以与重力平衡。由于这个原因，即使在宏观世界里能很好动作的机械，如果将其尺寸微型化后，它可能就不会动作了，或由于效率很低而无法实用。介观或微观条件下，摩擦之所以更为突出，是因与载荷大小无关而与表面积大小成正比的表面力相对增大的缘故。表面力包括表面张力、摩擦产生的静电力及范德华力等，其中表面张力和范德华力是无法避免的。表面力与接触面上所施加的法向载荷无关，即使不加载荷，只要表面相互接近，表面力也会使微观表面产生变形。如果表面沿切向移动，也会产生摩擦力。因而在微观下，我们所熟悉的库仑法则，即摩擦力与接触面积大小无关，与法向载荷成正比的关系就不成立了。由于 MEMS 装置的尺寸均在微米量级内，因此，其中的摩擦问题和宏观条件的摩擦问题完全不同。而减小 MEMS 装置的摩擦磨损，对于提高 MEMS 装置的性能和寿命都是十分有意义的。

7.4　超固体润滑在 MEMS 装置中的应用前景

在刚开始发现超固体润滑时人们普遍只关心其学术价值，但随着研究的进一步深入和 MEMS 技术的迅速发展，超固体润滑在 MEMS 以及其他领域的应用研究发展非常迅速。浦风和裕等人以 MEMS 中广泛使用的硅晶体材料为研究对象，研究了载荷为 0.4～41.1 μN 时，直径 1 mm 的钢球与厚度 0.525 mm 硅板在摩擦过程中摩擦系数与载荷的变化规律，得到以下结论。

1）无论在大气气氛还是在真空气氛下摩擦系数均随载荷减小而迅速增大，说明随着载荷的减小，表面力所占的比例增大，从而摩擦系数必然增大。

2）大气气氛中湿度越大，摩擦系数越大。湿度越大，越容易在摩擦表面形成吸附水膜，小载荷下液膜不仅没起到润滑作用，反而会引起粘合阻滞。

3）高真空低载荷下，由于摩擦表面几乎不产生吸附膜，在一定程度上消除了粘合阻滞作用，从而表现最低的摩擦系数。

从以上分析可以看出，微机械中采用液体润滑不是最佳选择。MEMS 的器件尺寸微型化后，接触面积减小，使得表面形态容易控制，而且载荷也很小，这正好是实现超润滑的理想条件。虽然超固体润滑仍处于的研究探索阶段，但从以上分析可以看出 MEMS 将可能是其第一个应用领域。虽说介观、微观下由于表面力的存在，摩擦相对增大，但有人从分子物理学的角度证明，如果两个接触面上的分子都是规则排列，而且两个表面上的分子间距的比值为无理数，则可实现摩擦为零的超润滑。

近年来在以零磨损、超润滑为目标的纳米薄膜表面改性技术和表面分子工程方面也取得了进展，如 DLC 膜、Ni-P 非晶膜和非晶碳膜等作为磁盘表面保护膜，以及利用 LB 膜技术在组装有序分子润滑膜，获得了优异的减摩耐磨性能，使软磁盘表面每运行 10～100 km 的磨损量小于一层原子，硬磁盘磨损率为零。通过研究纳米薄膜微观磨损特性，了解材料表面的物理化学状态，优化薄膜设计，完善膜的制备方法，则纳米润滑超薄膜，特别是具有硬度高、耐磨能力强的 BN、Al_2O_3、TiN、Si_3N_4 膜和具有超模量、超硬度的纳米叠层膜，以及 SA、MD 膜等，在摩擦学领域将产生更大的实用价值。因而在 MEMS 中，如果能很好地选择摩擦副材料，以及微细加工技术的进一步成熟化，实现超固体润滑是不太难的。

由于 MEMS 和空间科学技术的迅猛发展，世界各国都在竞相研究开发超固体润滑技术。概括起来超固体润滑技术大致将从以下几个方向入手：PVD 复合固体润滑膜及其与自润滑材料的复合作用；多层复合硬质耐磨涂层与低蒸气压润滑剂的复合作用；自修复摩擦化学系统等。

应该指出，超固体润滑和超滑（Superlubric）是两个不同的概念。超滑是指零摩擦、零磨损的理想状态，而超固体润滑是一种超低摩擦润滑、不是零摩擦。纳米摩擦学从微观结构上论证了实现零摩擦的可能性。如 Shinjo 和 Hirano 根据 Frenkel-Kontorova 原子动能方程，计算了摩擦时原子的能量转换。结果表明，对于原子可以三维运动的摩擦系统，原子运动属于绝热过程，也就是说不伴随能量耗散。一维运动系统的准稳态滑动存在超滑区，滑动速度越高，表面黏着强度越低，就越容易实现超滑。对多维运动系统在摩擦学中原子的能量运动的能量变化分析，证明多维系统原子运动具有柔性，因而更容易获得超滑条件。另外，他们的结论还证明固体润滑摩擦具有各向异性，摩擦系数与两表面晶格取向间的夹角有关。以上结论已在白云母片在弹性接触下的摩擦实验得到证实。

8　金属基原位加工的纳米润滑/耐磨涂层

原位加工法是指通过一定的表面加工技术，直接在需处理的金属表面生成或复合含有纳米润滑相或纳米耐磨相，以增加金属的润滑/自润滑或耐磨性能。为了解决极端条件下材料的摩擦和磨损，浙江大学的涂江平等以原位加工技术为基础，研究了：

1）原位反应法制备高导电、高耐磨 Cu-纳米 TiB_2 原位复合材料；

2）纳米碳管增强 Cu 基复合材料的制备，获得无润滑状态下高耐磨和超低摩擦系数等性能及磨损机制；

3）纳米相增强金属基复合材料的摩擦磨损机理，阐明了施加载荷、滑动速度和环境温度对纳米相－金属基体界面结构及其磨损性能的影响规律。

研究结果表明：①用原位法制备了 Cu-纳米 TiB_2 原位复合材料，且纳米 TiB_2 与基体之间界面清晰，结合良好。尺寸均匀的纳米 TiB_2 颗粒（约 50 nm）弥散分布于 Cu 基体中（图 13.7-12，并对基体有良好的增强作用，且 Cu-纳米 TiB_2 原位复合材料具有优异的耐磨性和良好的导电性能；②多壁纳米碳管-Cu基复合材料具有较小的摩擦系数（图 13.7-13）。由于复合材料中纳米碳管的增强和减摩作用，在低载荷和中等载荷作用下，随着纳米碳管体积分数的增加，复合材料的摩擦系数和磨损率逐渐减小。而在高载荷作用下，纳米碳管-Cu基复合材料的磨损率在 12% 体积分数时呈现最低值。由于纳米碳管具有优异的力学和摩擦学性能，而且以其独特的结构具有良好的化学稳定性，以纳米碳管为添加相的金属基复合材料具有极低的摩擦系数和高的抗磨损性能。③纳米复合材料的纳米相-金属基体界面结构对材料的摩擦磨损性能产生重要影响。含较低纳米相体积分数的复合材料表层在高载荷磨损过程中发生相当程度的塑性变形。在循环的高应力作用下，容易使具有较高纳米相体积分数的复合材料中的纳米相－基体界面开裂，引起复合材料磨损表面的片状层破碎剥落。原位纳米 TiB_2 颗粒和表面镀覆处理的纳米碳管改善了与基体的结合强度。

在 Cu-纳米 TiB_2 原位复合耐磨材料中，之所以选择 Cu 基



是 Cu 基原位复合材料是发展新型高导电、高强度和高耐磨性材料的重要方向之一。添加相中没有选择其他陶瓷增强相而选择了 TiB_2，主要是因为 TiB_2 除了使 Cu 基复合材料具有较高的强度和硬度外，还能够保持良好的导电和导热性能。

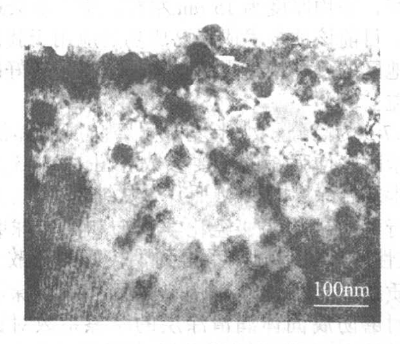


图 13.7-12 Cu-纳米 TiB_2 原位复合材料 TEM 照片

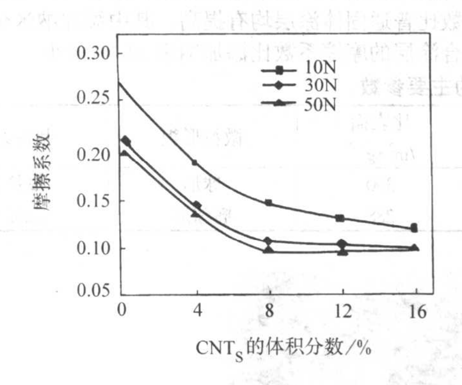


图 13.7- 13 纳米碳管-Cu 复合材料的摩擦系数

9 非金属基纳米润滑/耐磨涂层

9.1 高分子基纳米润滑/耐磨涂层

非金属基纳米润滑/耐磨涂层是将非金属基料和纳米润滑相、纳米硬质相等按适当比例混合起来，涂覆于经表面处理的工件表面，以获得所需性能涂层的表面技术。一般说来，非金属基纳米润滑涂层由粘料、固化剂、特殊填料及辅助材料四部分组成。

粘料又称黏接剂，可分为有机黏接剂和无机黏接剂两大类。有机黏接剂一般指合成树脂，不同的树脂由于其不同的组成与结构，而使所构成涂料的纳米润滑耐磨性有所不同，如表 13.7-3 所示。

表 13.7-3 几种粘料的耐磨性能对比

序号	粘料名称	磨损失重/g	附着力/级
1	环氧 - 聚酰胺	0.018 3	1 ~ 2
2	环氧 - 酚醛	0.015 1	1 ~ 2
3	环氧改性单组分聚氨酯	0.042 4	2
4	开环环氧聚氨酯	0.009 8	1 ~ 2
5	有机硅改性聚氨酯	0.055 6	2 ~ 3
6	弹性聚氨酯	0.003 0	差
7	环氧改性有机硅	0.093 1	2 ~ 3
8	S01 聚氨酯	0.010 5	2

注：磨损失重按 GB/T 1769 进行，测量负荷为 500 g，转速为 500 r/min；附着力按 GB/T 1720—1979 进行，画圈法。

从表 13.7-3 可以看出，耐磨基料树脂主要为分三大类，即环氧树脂类、聚氨酯树脂类、有机硅树脂类及各自的改性物。其中聚氨酯树脂类特别是弹性聚氨酯的耐磨性最好。

弹性聚氨酯（PU）具有两相结构的特点，连续相（软缎）为聚酯或聚醚链段，非连续相是由二异氰酸酯和二元醇反应制得的刚性段。由于其特殊的软硬两相结构，不仅能最大限度地吸收来自外部介质的冲击作用，而且同时维持自身足够的刚度与机械强度，因而耐磨性优异。但是，弹性聚氨酯对金属底材的附着力较差，不能直接用基料树脂。

环氧树脂（EP）具有良好的附着力，且固化后涂层具有较高强度，因此环氧耐磨涂层得到大量研究。但环氧树脂基体缺乏韧性，往往呈脆性状态，改善环氧树脂基体的韧性是提高涂层耐磨性的有效途径。人们曾尝试采用聚硫橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶、尼龙等来改性环氧树脂。以短羟基丁腈橡胶对环氧树脂进行增韧的研究最多，增韧效果也最好，在工业上得到广泛应用。聚氨酯具有极佳的柔韧性和弹性，人们早在 20 世纪 60 年代末就开始用其对环氧树脂改性。美国 Dow Chemical 公司首先研制成功聚氨酯改性环氧结构粘合剂、复合材料基体树脂等产品，并用于航空航天工业中。国内的有关研究也不少，上海市合成树脂研究所在 DW-4 耐低温胶黏剂中用了环氧改性的聚氨酯树脂。黑龙江省石油化学研究所研制出聚氨酯半互穿改性环氧树脂胶黏剂，增强了它的剪切强度和剥离强度。美国弗利康公司开发的 Owens-Coming 耐磨涂层选用了双酚 A 型环氧树脂和聚氨酯弹性体为胶黏剂，经检测为优异的耐磨涂层。

要求防腐耐磨的高温涂层多采用经环氧改性的有机硅树脂，纯有机硅树脂制备的耐磨涂层的耐磨性相对较差。而用环氧树脂改性后的有机硅树脂耐温耐磨涂层的冲蚀率比一般的金属高一个数量级以上。

非金属纳米耐磨润滑涂层选用的无机粘料主要有硅酸盐、磷酸盐和硼酸盐三大类。无机涂料由于污染小，且耐高温和耐磨性能优于有机涂料，故近年来得到了较快发展。国内曾有报道，有人用研制的无机高温耐磨涂料制成的涂层耐磨性为 20G 的 10 倍多。但无机耐磨涂涂料是水溶性的，耐水和耐冲蚀性能都有待提高。目前已有许多方法可以改善无机耐磨涂层的耐水性能。

填料是耐磨润滑涂层至关重要的组分，填料大致分为两部分，其一是纳米级高硬度耐磨增强填料，如纳米金刚石、$CaCO_3$、SiO_2、Al_2O_3、滑石粉、硅酸铝、金属陶瓷等；其二是纳米或微米级固体润滑剂，如石墨、MoS_2、WS_2、PTFE、硫代钼酸盐、金属氧化物、硫属化合物等。填料的加入可以改善基料的耐磨性、润滑性、附着力、抗冲击性、柔韧性、强度、颜色、抗腐蚀性等。纳米 SiO_2 添加到光固化耐磨涂层中可提高涂层的硬度和附着力，如表 13.7-4 所示。纳米 $CaCO_3$ 可提高聚氨酯的强度、硬度等；各向异性分散的纳米层状硅酸盐可提高酸酐固化的环氧树脂的韧性。

表 13.7-4 纳米 SiO_2 对涂层硬度的影响

试　样	1	2	3	4	5	6
纳米 SiO_2 添加量（质量分数）/%	0.0	0.25	0.50	1.0	1.5	2.0
涂层硬度 H	2	3	4	4	5	5

全军装备维修表面工程研究中心成功地开发了以环氧树脂和酚醛树脂为基料、以石墨和胶体 MoS_2 为润滑相、以纳米 Al_2O_3/纳米金刚石为耐磨增强相制备的高分子纳米复合耐磨防腐固体润滑涂层。润滑涂层的粘固比为 1:1，涂层厚度约 30 μm。测试结果表明：该涂层的耐磨性能比普通固体润滑涂层提高 5 ~ 10 倍，承载能力显著提高，涂层还同时具有良好的防腐性能。现在该技术已在我军装甲车辆的一些关键零部件上获得成功应用（如图 13.7-14 所示），关键零部件的



抗腐蚀能力、耐磨性能和润滑性能都同时得到极大的改善，有效地延长了装备的使用寿命，提高了装备的战斗力。

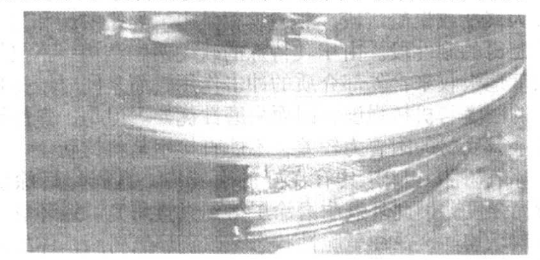


图 13.7-14　喷涂有高分子纳米复合耐磨防腐固体润滑涂层的车长门下座圈

我国盐雾腐蚀和酸雨腐蚀较重地区由于条件恶劣，车辆的腐蚀情况较严重，尤其是重载车辆，如大型工程机械等的车体上方转动部分和车体通过齿圈连接，润滑油脂由于雨水的冲刷而所剩无几，起不到防护作用。滚道部位常常发生腐蚀，使上下滚道和滚珠生锈卡死，使转动部位旋转受阻，增大了电动机的负荷，严重时甚至会使电动机烧毁，致使车辆无法正常工作，造成较大的经济损失。重载车辆转动部分的齿圈等部位的转动频率相对较低，采用高分子纳米复合耐磨防腐固体润滑涂层对其进行处理后，涂层能有效地隔绝腐蚀介质，同时涂层起到较好的减摩润滑作用。涂层与基体的结合强度较好，平均厚度为 15 μm 左右，所以不会影响车辆的配合尺寸。目前该项技术成果已成功地应用于我国盐雾腐蚀情况较重地区的多种型号重载车辆，取得了较好的使用效果和经济效益。

表 13.7-5 为高分子纳米复合耐磨防腐固体润滑涂层中添加的纳米耐磨增强相的主要参数。图 13.7-15 为添加量中等时，纳米复合涂层的 AFM 照片，从纳米 Al_2O_3 在图层中的良好分散行为可以推断，经化学修饰和高速球磨后的纳米 Al_2O_3 在改性环氧树脂分散系得到了较好的分散；图层无明显的非均质缺陷。图 13.7-16 是普通固体润滑涂层和高分子纳米复合耐磨防腐固体润滑涂层的摩擦系数对比图。图中 L、M、H 分别代表耐磨增强相纳米微粒的添加比例为低、中、高时的三种情况。图中结果显示，添加两种纳米微粒后摩擦系数比普通固体涂层均有提高，其中添加纳米金刚石的纳米复合涂层的摩擦系数比添加纳米 Al_2O_3 的小。

表 13.7-5　纳米耐磨增强相的主要参数

纳米相	平均粒径	纯度	分解温度 /℃	比表面 /$m^2 \cdot g^{-1}$	微粒形貌	制备方法
金刚石	≈8 nm	88%～90%	≈600	390	球形	爆炸法
Al_2O_3	≈30 nm（长径方向）	>97%	>1 000	288	椭球形	沉淀法

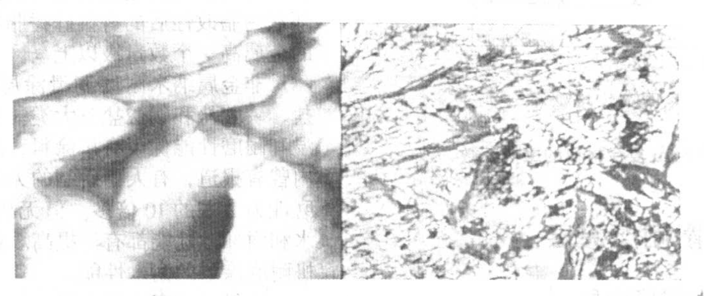


图 13.7-15　高分子纳米复合耐磨防腐固体润滑涂层的 AFM 照片

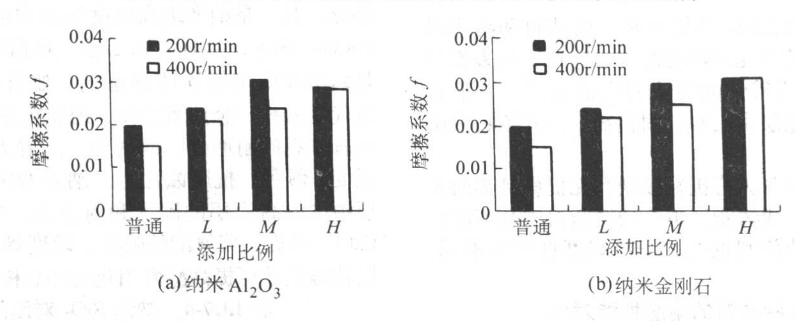
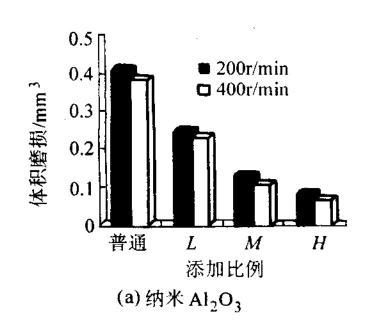


图 13.7-16　普通固体润滑涂层和高分子纳米复合耐磨防腐固体润滑涂层的摩擦系数对比图

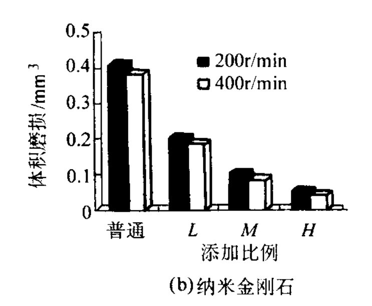
图 13.7-17 是普通固体润滑涂层和高分子纳米复合耐磨防腐固体润滑涂层的磨损体积对比图。图中 *L*、*M*、*H* 分别代表纳米微粒添加比例为低、中、高时的三种情况。图中结果显示，添加两种纳米微粒后磨损体积比普通固体涂层均有显著减少，添加比例越大磨损体积减小幅度越大，其中添加高含量纳米 Al_2O_3 的涂层磨损体积比普通固体润滑涂层低近 5 倍，添加高含量纳米金刚石的涂层磨损体积比普通固体润滑涂层低近 10 倍。

由于 MoS_2 本身在腐蚀环境（如高热潮湿、盐雾、酸雨、腐蚀气体环境等）中缺乏甚至没有防腐能力（因晶体表面在较低温度下就会被氧化，进而形成腐蚀性酸性产物），而石墨则会引起电化学腐蚀，再加之润滑涂层很薄，粘固比比防护涂层低，所以解决润滑涂层的防腐问题就显得非常重要。为了改善高分子纳米复合耐磨防腐固体润滑涂层的防腐性能，在成分设计时采用了以下两条措施：一是控制粘固比；二是加入改善防腐效果的添加剂。由于有机树脂基具有较好的防护性能，所以提高粘固比有利防腐，为了保证润滑和耐磨性能，粘固比一般可控制在 5:1。涂层中加入缓蚀剂（如合成蜡粉、三氧化二锑、碱式亚磷酸铅、偏硼酸钡等）也有利防腐。在润滑涂料中混入合成超细蜡粉，成膜后合成蜡粉会逐渐迁移到润滑膜表面，形成一层致密的保护膜，保护膜具有极低的渗透性，能阻止水蒸气通过，从而可成倍改善润滑膜的耐腐蚀性能。除以上措施外，在施工过程中对工件或涂层表面进行有效的表面处理，如磷化处理等也可以改善钢

结构工件的防腐性能；在涂覆好了的润滑涂层表面涂敷一层厚度为 2 ~ 4 μm 的疏水的有机膜也可起到良好的防腐效果。



(a) 纳米 Al_2O_3



(b) 纳米金刚石

图 13.7-17　普通固体润滑涂层和高分子纳米复合耐磨防腐固体润滑涂层的磨损体积对比图

9.2　陶瓷基纳米耐磨涂层

陶瓷基纳米耐磨涂层是将氧化物陶瓷基料、其他添加相和纳米陶瓷相等按适当比例混合起来，涂覆于经表面处理的工件表面，经固化或烧结而成的润滑耐磨涂层。陶瓷基纳米耐磨涂层一般具有耐温耐磨性能好，但结合强度较低的特点。以下是纳米高温耐磨复合涂层 FM650 的制作过程和性能介绍。

将纳米 SiC、ZrO_2、Al_2O_3、SiO_2 等材料与其他微米级粉料白泥（10% ~ 15%）、锆英石（10% ~ 15%）、Al_2O_3（15% ~ 20%）、SiC（5% ~ 10%）、ZnO（5%）、SiO_2（30% ~ 60%）、纳米 ZrO_2（1% ~ 3%）、纳米 Al_2O_3（1% ~ 3%）、纳米 SiO_2（1% ~ 3%）混合，研磨适当时间后加入水玻璃（水玻璃 1.6 ~ 2.0 g 粉料加 1 mL，然后用电动强力搅拌将分散系搅拌均匀后得纳米耐磨涂料。将涂料涂刷（涂层厚度 ≤2 mm）在工件表面后，在室温下放置干燥，然后分别经 80℃和 150℃加热 3 h 固化处理，得到纳米高温耐磨复合涂层。与未加纳米粉体的普通涂层相比，涂层的烧结性能提高，烧结体的晶粒度被细化，纳米耐磨涂层的结合强度从原来的 2.90 MPa 提高到3.49 MPa，采用单面涂层降低气孔的影响，则涂层强度从 6.26 MPa 提高到 10.43 MPa；耐磨性和致密度均有很大提高。另外，纳米粉体的加入改善了涂层与钢的膨胀系数匹配程度，不经低温 80℃/150℃处理，涂层仍具有良好的耐热振性能。因为在涂层升温烧结过程中，致密化速率与粉体颗粒尺寸的四次方成反比，纳米粒子小，比表面积大，并具有高的扩散速率，因而加入纳米粉体进行烧结，不仅使致密化速度快，还可降低烧结温度。因此在热振试验时，在 700℃时就有一个低温初期烧结作用，涂层致密性提高，耐磨性和耐腐蚀性大大增强。另有研究表明，对于尺寸为 37 nm 的 Al_2O_3 等纳米硬质相，当添加量不超过 20% 时有明显的增韧和增强作用。

对纳米 TiN 改性 TiC-Mo_2C-Ni 金属陶瓷（$Cermet_{nm}$）刀具的磨损性能研究表明：$Cermet_{nm}$ 刀具的抗磨性优于 YG8 及 YT15 刀具，在 v_c = 200 m/min、a_p = 0.5 mm、f = 0.1 mm/r 下，$Cermet_{nm}$ 刀具的耐磨性是 YT15 的 5 倍（如图 13.7-18），比 YG8 的耐磨性也高得多。$Cermet_{nm}$ 刀具中的主要相 TiC 的硬度高于普通 YG 系列硬质合金中的硬质相 WC，而且由于 TiN 的加入可以产生明显的细化晶粒，提高硬度、强度的效果，所以它的硬度和抗磨粒磨损性能比普通 YG、YT 系列硬质合金刀具要好。而且其热稳定性、高温硬度和高温强度都高于普通硬质合金。$Cermet_{nm}$ 刀具的失效形式为磨损及崩刃。

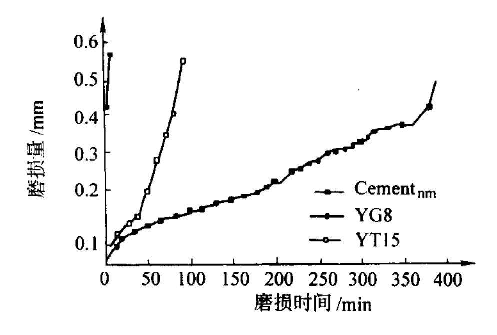


图 13.7-18　$Cement_{nm}$ 刀具与 YG8、YT15 刀具耐磨曲线对比

编写：欧忠文（重庆后勤工程学院）
审核：王海斗（装甲兵工程学院）



第 8 章　纳米粘接粘涂技术

胶黏剂主要由合成树脂、固化剂以及功能填料三部分组成。胶黏剂性能是随着合成树脂、新型固化剂以及功能填料的发展而不断提高的。20 世纪 90 年代初起，世界兴起了研发纳米科技的热潮。由于纳米微粒具有小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应等特殊性能，使它们在光、磁、电等方面呈现常规材料不具备的特性。纳米微粒由于一系列特殊的物理化学性能受到人们越来越多的重视，纳米技术被称为 21 世纪有前途的科研领域。纳米微粒因其优异的特性，能有效提升胶黏剂的性能，因此，纳米微粒在表面粘涂与胶粘技术领域显示出广阔的应用前景。

粘涂技术是指将胶黏剂涂覆在零件表面实现某种特殊用途的技术，它是粘接技术的一个发展。1952 年，美国贝尔佐纳分子公司建立，产品首先应用于化工设备腐蚀后的修复。之后，国内外相继研制出各种粘涂层，主要用于密封、堵漏、抗腐蚀、抗气蚀、抗磨粒磨损、抗冲蚀磨损及抗摩擦磨损等各种工况，在铸造、水泥、制糖、铁路、电子等多种行业获得应用。

1　粘接粘涂技术的组成及形成机理

1.1　粘接涂层的组成

粘涂层一般由成膜物、固化剂、功能填料和辅助材料四部分组成。

1）成膜物　成膜物是粘接涂层的重要组成部分，其作用是使粘接剂与被粘接基体表面间产生牢固的结合力。成膜物的选择是决定粘接剂性能的主要因素。成膜物的分类如表 13.8-1 所示。

表 13.8-1　成膜物的分类

胶黏剂	合成胶黏剂	热固性树脂胶黏剂	环氧树脂胶、酚醛树脂胶和聚氨酯胶
			氨基树脂胶、不饱和聚酯胶
			有机硅树脂胶
			杂环聚合物胶
		热塑性树脂胶黏剂	丙烯酸酯胶
			聚醋酸乙酯胶
			聚乙烯醇胶
		橡胶胶黏剂	氯丁橡胶、丁腈橡胶、聚硫橡胶
			硅橡胶、丁苯橡胶
		特种胶黏剂	热熔胶黏剂、密封胶黏剂、压敏胶黏剂、导电胶黏剂等
	无机胶黏剂	磷酸盐胶黏剂	
		硅酸盐胶黏剂	
	天然胶黏剂	植物胶黏剂：淀粉胶黏剂、糊精胶黏剂、阿拉伯树胶黏剂和松香胶黏剂	
		动物胶黏剂：虫胶黏剂和皮骨胶黏剂	
		矿物胶黏剂：沥青胶黏剂、地蜡胶黏剂和硫磺胶黏剂	

2）固化剂　为了使粘涂层能牢固地粘附于物体表面，粘涂时，胶黏剂必须以液体的状态均匀涂布于被粘物表面，并且完全浸润被粘物表面。而液态的物质几乎没有什么抗剪切强度。液态的胶黏剂在浸润被粘物体表面之后，必须通过适当的方法将它变成固体，才能承受各种负荷，这个过程就是胶黏剂的固化。胶黏剂的固化，可以通过物理方法进行，如溶剂的挥发、熔融体的冷却，也可以通过化学的方法使胶黏剂固化，这就需要加入固化剂。

固化剂又叫硬化剂、熟化剂，其作用是与粘料发生化学反应，形成网状体型结构产物，将胶黏剂的各组分包络在“网状体”中，形成固化物——涂层。固化剂的性质和加入量对涂层的固化条件及物理化学性能起很大作用。因此，选用固化剂时要慎重，加入量要严格控制。

3）填料　填料是一种为了改善胶黏剂的工艺性能、耐久性、强度及其他性能或降低成本而加入的一种非黏性固体物质。根据不同的性能要求，选择不同种类的填料和加入量。

① 可提高涂层硬度与抗压性能的填料：金属及其氧化物，如石英粉、氧化铬、瓷粉、铁粉、碳化硼等。

② 提高涂层耐热性能的填料：石棉粉、硅胶粉、酚醛树脂、瓷粉、二氧化钛。

③ 提高涂层抗冲击性能的填料：石棉纤维、玻璃纤维、云母粉、铝粉。

④ 提高黏附力的填料：氧化铝粉、瓷粉、钛白粉。

⑤ 提高导热性的填料：铝粉、铜粉、铁粉、石墨粉。

⑥ 增加导电性的填料：银粉、铜粉、石墨。

⑦ 提高耐磨性的填料：金属氧化物、碳化物、硼化物。如 Al_2O_3、Cr_2O_3、ZrO_2、TiO_2、MgO、WC、B_4C、SiC 等。

⑧ 增加润滑性，降低摩擦系数的填料：石墨、二硫化钼、高岭土等。

在实际使用过程中，可以两种或多种填料并用，发挥不同填料的各自特性，以满足多方面性能要求。

4）辅助材料　辅助材料包括增韧剂、促进剂、稀释剂、防老剂、稳定剂等，它们的主要作用是改善粘涂层的性能，如韧性、粘接强度、黏度、使用寿命等。

1.2　粘接剂与被粘表面产生粘接力的过程

粘接力是指胶黏剂与被粘物在粘接界面上的相互作用力。粘接力的产生最关键的就是要使胶黏剂的分子和被粘表面的分子产生相互作用力，按 Vander Weals 的推导，这种分子间的相互作用力与分子间距离的 7 次方成反比关系，只有分子间距离小到 0.5 nm(5 Å)以内的有效距离时，接近两个分子的作用半径之和，才会产生明显的吸引作用。但是，人工能制得的最平整的表面，其粗糙度以表面峰谷的平均垂直高度来表示仍有 20 nm(200 Å)左右，因此，无论怎样压紧两固体的表面，也只能是少数峰尖的局部接触，这样产生的分子作用力极小，不可能有粘接力。惟一的办法就是用胶黏剂填平固体表面的峰谷，通过胶黏剂实现两固体表面分子间的近程相互作用。胶黏剂应当具有三种基本性能：①流动性，在被粘物表面能很快地铺展开来，对被粘物表面要有较好的亲和性，胶黏剂的表面张力应小于固体的表面张力；②能润湿被粘物表面，只有润湿好，才能和被粘物表面分子接近到能产生相互作用力的程度；③能在一定条件下（如蒸发、加热、冷凝、引发聚合反应、交联反应等）固化，使分子间相互作用固定起来，形成牢固的粘接力。

粘接力的产生和形成一般分为三个步骤。

1）粘接剂对被粘物表面产生润湿作用　从微观角度看，被粘表面是凹凸不平的，有些表面还有孔隙存在。粘接剂由于具有一定的流平性和润湿性，使凹凸不平的峰谷填平，被粘物表面趋于平滑，易于产生被粘物-粘接剂-被粘物的大面积接触，并能达到产生分子作用力的近程距离。如果粘接剂的润湿性不良，这意味着粘接剂与被粘表面间会产生界面缺陷，导致界面上产生不润湿的微穴，从而影响粘接强度。

2）粘接剂分子在界面上的扩散作用　粘接剂的分子或分子链段和处于熔融或溶胀状态的高分子被粘物表面接触时，会产生相互跨越界面的扩散，界面会变成模糊的弥散状，两者分子也会形成互穿的缠绕状，这时分子间虽只有色散力存在，也可产生较高的粘接力。

粘接剂粘接金属时，由于金属分子以金属键紧密结合，分子位置固定不变，密度大而结构致密，不但金属分子不能发生扩散作用，就是粘接剂的分子也不容易扩散到金属相里面去，因而形成明显的界面。这时可对金属表面进行改性，除去松散的氧化层、污染层，使之产生多孔状，有利于粘接剂分子的扩散、渗透或相互咬合。

3）粘接剂与被粘表面的相互作用　通过粘接剂的润湿作用和扩散作用后，粘接剂中的成膜物与固化剂在一定条件下发生化学反应，使粘接剂与被粘表面间产生一定强度的粘接力。

1.3　粘接剂产生粘接力的基本理论

粘接剂通过润湿作用、扩散作用，以及与被粘表面的相互作用等三个基本过程，从而产生牢固的粘接力。但其粘接的本质并未完全清楚，人们为了解释粘接的本质，通过研究提出了一些理论模型。

1）机械理论　任何物体表面即使宏观上用肉眼看起来十分光滑，但放大起来看还是十分粗糙，遍布沟痕，有些表面还是多孔性的，粘接剂渗透到这些凸凹不平的沟痕或孔隙中，并排除其界面上吸附的空气，固化后在界面区产生了啮合力，这些情况类似于木箱边角的嵌接，钉子与木材的接合或根植入泥土的作用。

2）吸附理论　粘接是由两材料间分子接触和界面力产生所引起的。粘接力的主要来源是分子间作用力，包括氢键和范德华力。粘接剂与被粘物连续接触的过程叫润湿，要使粘接剂润湿固体表面，粘接剂的表面张力应小于固体的临界表面张力，粘接剂浸入固体表面的凹陷与空隙就形成良好润湿。如果粘接剂在表面的凹处被架空，便减少了粘接剂与被粘物的实际接触面积，从而降低了接头的粘接强度。

通过润湿使粘接剂与被粘物紧密接触，主要是靠分子间作用力产生永久的粘接。在黏附力和内聚力中所包含的化学键有四种类型：离子键、共价键、金属键和范德华力。

3）扩散理论　粘接是通过粘接剂与被粘物界面上分子扩散产生的。分子或链段的热运动（微布朗运动）产生了粘接剂和被粘物分子之间的互相扩散，从而使一个物体的分子跑到另一个物体的表层里，另一物体的分子也跑到这个物体的表层里，两者的界面逐渐消失，相互“交织”而牢固地结合。

4）静电理论　由于分子（原子）或电子的不均衡移动，在粘接剂与被粘物界面上形成双电层结构，从而产生了静电引力，使粘接剂与被粘界面间产生粘接力。当粘接剂从被粘物上剥离时有明显的电荷存在，则是对该理论有力的证实。

5）化学键理论　化学键理论认为，粘涂过程中，胶黏剂与被粘物表面发生化学反应，而在界面上形成化学键结合，像铁链一样，把两者牢固地连接起来。化学键的强度要比范德华力高得多。胶黏剂与被粘物之间如果能形成化学键，无疑对提高粘涂层的性能会大有好处。化学键的形成不仅可以提高粘涂层的结合强度，而且可以改善涂层抵抗各种环境作用的能力，因此人们在进行粘涂时，总是希望形成尽可能多的化学键。但是化学键的形成必须满足一定的量子化条件，很难做到胶黏剂和被粘物之间的每一个接触点都形成化学键。一般情况下，单位面积上化学键的数目要比分子间作用力的数目少得多，涂层结合强度主要还是来自分子间的作用力。

2　有机胶黏剂的主要分类以及基本性能

有机高分子胶黏剂主要有：环氧树脂胶黏剂、改性酚醛树脂胶黏剂、聚氨酯胶黏剂、有机硅树脂胶黏剂、聚酰亚胺树脂胶黏剂、双马来酰亚胺以及其他含氮杂环胶黏剂等。

2.1　环氧树脂胶黏剂

（1）环氧树脂的基本性能

环氧树脂是指高分子链结构中含有两个或两个以上环氧基团的高分子化合物的总称，属于热固性树脂。

环氧树脂胶黏剂具有如下特点。

1）粘接强度高　环氧树脂胶黏剂含有羟基和醚键等极性基团，极性基团与被粘界发生反应而生成化学键，从而产生较强的粘接强度。

2）固化收缩率小，在有机胶黏剂中环氧树脂胶黏剂的固化收缩率最小，约为 1% ~ 3%，加填料后收缩率可以降为 0.1% ~ 0.3%之间，这也是环氧树脂胶黏剂固化后粘接强度高的原因之一。

3）耐化学介质稳定性好，在固化体系中的醚基、苯环和脂肪羟基不易受酸碱侵蚀。

4）电绝缘性能优良　环氧树脂的击穿电压大于 35 kV/mm。

5）工艺性能良好　制品尺寸稳定、耐候性能良好，吸水率低。

尽管环氧树脂胶黏剂具有很多优点，但也存在较为明显的缺点：

1）操作黏度大，给施工带来不便；

2）固化物性脆，伸长率小；

3）剥离强度低；

4）耐机械冲击和热冲击差。

（2）环氧树脂的分类及特征

环氧树脂经历 50 多年的研发，已有上百种规格的产品，

但根据环氧树脂的结构，主要有缩水甘油基型环氧树脂和环氧化烯烃两大类，其中缩水甘油基型环氧树脂又包括缩水甘油醚环氧树脂、缩水甘油酯环氧树脂和氨基环氧树脂三类，而缩水甘油醚环氧树脂又可分为双酚 A 型环氧树脂、双酚 S 型环氧树脂、双酚 F 型环氧树脂和环氧化酚醛树脂；环氧化烯烃包括脂肪族环氧树脂、脂环族环氧树脂和混合型环氧化烯烃等。

1）缩水甘油基型环氧树脂

① 缩水甘油醚型环氧树脂

a. 双酚 A 型环氧树脂。双酚 A 型环氧树脂是应用最广泛的环氧树脂之一，占环氧树脂总产量的 90%。在分子结构中含有羟基和醚键，固化过程中环氧基打开，生成更多的—OH 和—O—基，使固化物具有很高的内聚力和黏附力。因此可以对金属、陶瓷、木材、水泥和塑料进行粘接。

表 13.8-2 给出了国内不同型号的双酚 A 型环氧树脂的型号和基本性能。

表 13.8-2　双酚 A 型环氧树脂的型号与基本性能

新牌号	原牌号	外　观	黏度/Pa·s	软化点/℃	环氧值
E-55	616#	浅黄黏稠液体	6～8	—	0.55～0.56
E-51	618#	浅黄黏稠液体	10～16	—	0.48～0.54
E-44	6101#	黄色高黏度液体	20～40	—	0.41～0.47
E-42	634#	黄色高黏度液体	—	21～27	0.38～0.45
E-35	637#	黄色高黏度液体	—	20～35	0.30～0.40
E-31	638#	浅黄黏稠液体	—	40～55	0.23～0.38
E-20	601#	黄色透明固体	—	64～76	0.18～0.22
E-14	603#	黄色透明固体	—	78～85	0.10～0.18
E-12	604#	黄色透明固体	—	85～95	0.10～0.18
E-06	607#	黄色透明固体	—	110～135	0.04～0.07
E-03	609#	黄色透明固体	—	135～155	0.02～0.04
E-01	665#	液体	30～40	—	0.01～0.03

b. 双酚 S 型环氧树脂。双酚 S 型环氧树脂是由双酚 S 和过量环氧氯丙烷在碱性条件下缩聚而成。

双酚 S 为浅黄色固体，全名为“4，4-二羟基二苯双缩水甘油醚环氧树脂”，其固化物具有热变形温度高、热稳定性能好的特点。这是因为分子中极性强的砜基—SO_2—取代双酚 A 中的异丙基，提高了热稳定性；砜基改善了黏附力，增强了环氧基的开环活性。

c. 双酚 F 型环氧树脂。双酚 F 型环氧树脂是由双酚 F 和过量环氧氯丙烷（质量比 1∶10），在四甲基氯化铵和 NaOH 存在的条件下，经醚化和闭环反应，缩聚而成。

双酚 F 型环氧树脂的黏度低，可用于碳纤维复合材料、玻纤增强塑料以及地下油井的灌封材料。

d. 环氧化线型酚醛树脂。环氧酚醛是由低分子量酚醛树脂与环氧氯丙烷在酸催化剂作用下缩合而成，兼有酚醛和双酚 A 型环氧树脂的优点。

环氧酚醛树脂为高黏度半固体，环氧值 0.53～0.57。为改善工艺，添加低黏度的稀释剂，或与双酚 A 环氧树脂混合使用。

② 氨基环氧树脂（芳香胺缩水甘油基型环氧树脂）

a. 对氨基苯酚三缩水甘油基环氧树脂。由对羟基苯胺和环氧氯丙烷缩聚而成。浅棕色液体，环氧值为 0.87，25℃，黏度为 1.5～5.0 Pa·s。

b. 氨基四官能环氧树脂（AG-80#）。氨基四官能环氧树脂又称 4，4-二氨基二苯醚四缩水甘油基环氧树脂或称 4，4-二氨基二苯基甲烷四缩水甘油基环氧树脂。

该树脂为浅黄色液体，环氧值为 0.75～0.80。用二氨基二苯甲烷、咪唑衍生物、酸酐均能固化氨基四官能环氧树脂。固化后树脂的交联密度高，在高温 150℃老化 3 万小时，其粘接强度没有变化。

c. AFG-90# 环氧树脂。在常温下为棕色液体，黏度小，25℃时为 1.6～2.3 Pa·s，环氧值为 0.85～0.95。

表 13.8-3 给出了缩水甘油基型环氧树脂的主要类型和基本性能。

表 13.8-3　缩水甘油基型环氧树脂的主要类型和基本性能

名　称	简称	环氧值	黏度/Pa·s	备　注
普通双酚 A 型环氧树脂	双酚 A	0.48～0.54	10～16	
4,4′-二羟基二苯砜双缩水甘油醚环氧树脂	双酚 S	0.33～0.54		浅黄固体，热稳定性好
双酚 F 型环氧树脂	双酚 F		低	用于玻璃纤维复合材料
酚醛环氧树脂		0.53～0.57	半固体	用做玻璃钢



续表 13.8-3

名　　称		简称	环氧值	黏度/Pa·s	备　　注
甘油环氧树脂				300	固化物韧性好，可作为增韧作用的稀释剂
四酚基乙烷四缩水甘油醚		环氧树脂	0.45～0.50	白色固体	
胺基环氧树脂	氨基四官能环氧树脂	AG-80#	0.75～0.80	浅黄液体	作为环氧导电胶
	对胺基苯酚环氧树脂		0.87	2 000～5 000	作缠绕如玻璃钢
	AFG-90# 环氧树脂	AFG-90#	0.85～0.95	1 300～2 300	
	N, *N*′-二对羟基六基乙二胺	环氧树脂			环氧树脂固化时必须加热到 140～180℃
	589# 环氧树脂	589#			用作橡胶与合成纤维的浸渍处理剂
缩水甘油酯型环氧树脂	四氢化苯二甲酯环氧树脂	711#	0.63～0.67	450～600	耐超低温性能好，浅黄色液体
	1,2-环氧环己烷4,5二甲酸环氧树脂	TDE-85#		低	耐高温电绝缘材料
	邻苯二甲酯环氧树脂	731#	0.60～0.65		浅黄色液体
	间苯二甲酯环氧树脂	732#	0.60～0.63		白色结晶
	均苯三甲酯环氧树脂		0.78		白色固体
	对苯二甲酯环氧树脂	672#			
	六氢化邻苯二甲酯环氧树脂				
	内次甲基四氢化邻苯二甲酯环氧树脂		0.57	1 160	
	对羟基苯甲酸环氧树脂		0.87	1 500～5 000	

2）环氧化烯烃

① 环氧化聚丁二烯（D-17# 环氧树脂）。由液体聚丁二烯经醋酸氧化制得的一种浅黄色黏稠液体。在分子结构中，既有环氧基，也有双键、羟基和酯基侧链。

D-17# 的黏度为 0.8～2 Pa·s，易溶于苯、甲苯和丙酮中，易与酸酐固化反应，也能与胺类固化。由于树脂分子具有较长的碳链，因此树脂可以用来改善双酚 A 的脆性，具有十分优异的韧性。

② 脂环族环氧树脂。脂环族环氧的黏度很低，可作为高黏度环氧树脂的活性稀释剂；其固化物热稳定性良好，耐化学试剂和耐大气老化性好。

脂环族环氧对胺类固化剂反应性很低，咪唑及三级胺几乎不固化。主要有 W-95# 环氧树脂［双（2，3-环氧基环戊基）醚］、6221# 环氧树脂和 6201# 环氧树脂。

（3）环氧树脂固化剂

环氧树脂必须与固化剂反应，通过交联反应生成立体结构后才具有实用价值。因此固化剂的结构与品质将直接影响环氧树脂的应用效果。因此对固化剂的研究与开发远比环氧树脂活跃，与环氧树脂品种相比，固化剂品种更多，且保密性很强。每开发一种新的固化剂就可以解决一个方面的问题，就相当于开发一种新的环氧树脂或开辟了环氧树脂一个新的用途。可见，开发新型固化剂远比开发新型环氧树脂更为重要。

1）环氧树脂固化剂分类及其固化机理　按化学结构分为碱性和酸性两类。其中碱性固化剂主要包括脂肪二胺、多胺、芳香族多胺、双氰双胺、咪唑类、改性胺类；酸性固化剂主要包括有机酸酐、三氟化硼及络合物。按固化机理分为加成型和催化型两种类型。

2）胺类固化剂及其固化机理

① 胺类固化剂的分类及基本性能

a. 脂肪胺（脂环胺）固化剂。脂肪胺（脂环胺）固化剂能在室温固化环氧树脂，其固化反应为放热反应。胺类固化剂与空气中的 CO_2 反应生成不能与环氧基起反应的碳酸铵盐而引起气泡的发生。

脂肪胺对皮肤有一定刺激作用，其蒸气具有很强的毒性。

表 13.8-4 给出了一些常见脂肪胺和酯环胺（伯胺）固化剂的基本性能。



表 13.8-4　一些常见脂肪胺和酯环胺（伯胺）固化剂的基本性能

名称	简称	用量/%	胺值当量	黏度/Pa·s	热变形温度℃	25℃使用期	固化与性能	备　注
乙二胺	EDA	6～8	15	液		适用期短	室温4～7天 120℃，3 h 110℃，2 h	有刺激臭味，淡黄液体，黏度低，要防止与环氧树脂共聚
二乙烯三胺	DTA	8～11	20.7	5.6	95～115	26 min	室温2～7天 100℃，2～4 h	有刺激的淡黄色液，用量11%～12%时热变形温度为119～124℃
三乙烯四胺	TTA	13	24.4	19.4	95	26 min	室温4天 100℃，2～4 h	三乙烯四胺和四乙烯五胺的固化物特性类似于二乙烯三胺
四乙烯五胺	TPA	14	27	51.9	95～115	27 min	室温，4天 100℃，2～4 h	
盖胱二胺	MDA	22	43	19.0	148～158	8 h	80℃，2 h 130℃，30 min	降低树脂黏度，适用期长，毒性小，易产生气泡

b. 芳香胺固化剂。芳香胺指胺基直接与芳香环相连的胺类固化剂，其活性比脂肪胺低，固化环氧树脂需加温。表13.8-5给出了一些常见芳香胺类固化剂以及基本性能。

c. 改性胺固化剂。由于脂肪胺（脂环胺）固化剂存在对皮肤有一定刺激作用，其蒸气毒性很强，固化速度快，内聚力强的不足，通过对其进行改性，可以克服其不足。表13.8-6给出了一些常见改性胺类固化剂的基本性能。

表 13.8-5　一些常见芳香胺类固化剂以及基本性能

名　称	简称	用量/%	状态	热变形温度/℃	固化与性能	备　注
间苯二胺	MPDA	14～16	浅黄晶体	150℃	85℃，2 h 175℃，1 h	使用时要热熔融
间苯二甲胺	MXDA	16～20	透明液体	130～150℃	室温24 h再加70℃，1 h	使用寿命长
二氨基二苯砜	DDS	27～30	白色晶体	175℃	125℃，2 h 200℃，2 h	活性低，加入BF_3促进剂
二氨基二苯甲烷	DDM	27～30	琥珀晶体	148℃	80℃，2 h 150℃，2 h	毒性小，25℃使用期为8 h

表 13.8-6　一些常见改性胺类固化剂的基本性能

名　称		用量/%	状态	固化与性能	备　注
改性脂肪胺	593#	23～25	淡黄液体	室温固化	毒性小，固化物弹性好
	591#	20～25	浅黄液体	80℃，12 h	毒性低，使用寿命长
	GY-051缩胺	12～14	浅棕液体	室温，48 h	
改性醋胺	590#	15～20	棕黑液体	60～80℃，2 h再150℃，2 h或室温固化24 h以上	
改性多元胺	701#	25～35		室温，4～8 h	
	702#	25～35		室温，4～8 h	
	703#	36～42		室温，4～8 h	
	706#	20～30	棕黄液体	100℃，1 h，142℃，2 h	

② 胺类固化机理

(a) 一级胺固化机理。按氮原子上取代基（R）数目可以将胺类混合物分为一级胺、二级胺和三级胺三类；若按氮原子的数目可分为单胺、双胺和多胺；按结构可分为脂肪胺、脂环胺和芳香胺。

一级胺对环氧树脂固化作用是亲核加成机理，每一个活泼氢可以打开一个环氧基团，使之交联固化。芳香胺与脂环胺的固化机理与一级胺相似（伯胺、仲胺和叔胺），其固化步骤如下：

a) 一级胺上的活泼氢与环氧基反应生成二级胺；

b) 二级胺上的活泼氢与另一环氧基反应生成三级胺；

c) 固化过程中生成的羟基与环氧树脂反应，生成网状



化合物。

(b) 固化促进机理。在固化体系中加入含给质子基团的化合物如苯酚，就会促进胺类固化，这可能是一个双分子反应机理，即给质子体羟基上的活泼氢首先与环氧基上的氧形成氢键，使环氧基进一步极化，有利于胺类的 N 对环氧基 $C^{\delta+}$ 的亲核进攻，同时完成氢原子的加成。

3) 酸酐类固化剂及其固化机理　有机酸酐固化剂按结构分为芳香族酸酐、脂肪酸酐和卤化酸酐等类型。

① 酸酐类固化机理。酸酐固化环氧树脂的反应，需要树脂/酸酐体系中少量的醇和水、游离酸等促进剂，经加热才能缓慢地固化。因此，酸酐并不直接与环氧基作用发生化学反应，必须打开酸酐的环。

(a) 活泼氢对酸酐开环的影响。双酚 A 环氧中含有羟基，可以打开酸酐。一个羟基产生一个羧基，多元醇可以把两个酸酐分子连接起来，起到交联作用。加入含羟基化合物如乙二醇、甘油、含羟基的低分子聚醚等，可以加速开环反应，水可以使酸酐产生两个羧基，因此湿度对酸酐固化有影响。

酯化反应是酸酐固化环氧树脂的主要反应，羧基与环氧基加成，生成酯基。酯化反应生成的羧基，进一步使酸酐开环，与环氧基反应，最后生成立体结构；在高温下，一些羧基可以催化环氧基开环，生成以醚键为主的结构。

(b) 三级胺（叔胺）对酸酐开环的影响。三级胺与酸酐形成一个离子对，环氧基插入此离子对，羧基负离子打开环氧基，生成酯键，并产生一个新的阴离子。例如 2-乙基-4 甲基咪唑和 2，4，6—（*N*，*N*-二甲基氨甲基）-苯酚即 K-54#（国外称 DMP-30#）。

② 酸酐类固化剂及基本性能。酸酐类固化剂的分类及基本性能如表 13.8-7 所示。

表 13.8-7　酸酐类固化剂分类及基本性能

	名　称	简称	用量/%	状态	热变形温度/℃	固化与性能	备　注
芳香族酸酐	邻苯二甲酸酐	PA	50～65	白色晶体	128	120℃，24 h，160℃，4 h	预热熔融加热固化，放热小，适宜浅铸固化物，耐酸性好
	偏苯三甲酸酐	TMA	30～40	白色晶体	168	150℃，1 h，180℃，4 h	易水解，室温使用期 3～4 天
	均苯四甲酸二酐	PMDA	45～55	白色晶体	286	PMDA 和 MA 混合比例 0.85	
	苯酮四羟酸三酐	BTDA	25～50	白色晶体	228	BTDA 和 MA 混合比例为 0.85	
脂环族酸酐	顺丁烯二酸酐	MA	30～40	白色晶体	53	160～200℃，2～4 h，	适用期为 2～3 天，固化物硬而脆
	070# 酸酐		70～80	浅黄液体		150℃，4 h	毒性和挥发性小，黏度低
	647# 酸酐		80～90	浅黄液体	34	100℃，8 h，150℃，3 h	
	308# 或 82# 酸酐		100～200	棕黄黏稠液体		80℃，20 h，100℃，5 h	固化物韧性好，抗压强度 80 MPa，加入三乙醇胺 1%～3% 促进
	甲基内次甲基四氢邻苯二甲酸	MNA	80	淡黄液体	160	120℃，24 h	使用寿命长
	内次甲基四氢邻苯二甲酸酐	NA	80	白色晶体	160	80℃，3 h，再 120℃，3 h	由环戊二烯与 MA 进行双烯加成反应制成
	六氢邻苯二甲酸酐	HHPA	85	白色晶体	36	90℃，2 h，130℃，4 h	耐水性良好
	四氢苯二甲酸酐甲基四氢苯二甲酸酐	MeTHPA	80				其异构体在室温下呈液态
	十二烷基顺丁烯二酸酐	DDSA	100～200	淡黄液体		100℃，24 h，再 150℃，4 h	毒性大，耐热性差
	聚壬二酸酐	PAPA	70	白色粉末	60	100℃，12 h	伸长率和热稳定性好
	戊二酸酐		60～80		56		固化物性能类似 HHPA
含卤酸酐	四溴苯二甲酸酐		140～150	白色粉末	273～28		溴含量 68.93%
	二氯内次甲基四氢苯二甲酸酐	HET	100～180	白色粉末	239		耐燃性高，适用期极短

4) 催化型固化剂及固化机理　催化型固化剂主要作用是打开环氧基，生成以醚键为主的均聚物；其用量≤10%。

催化型固化剂分为碱性和酸性两类：酸性固化剂可促进胺类固化，例如 BF_3 络合物、氯化亚锡等；碱性固化剂可促进酸

酐固化，主要与芳香胺和低分子聚酰胺共用，例如三级胺、咪唑化合物和双氰双胺。

① 三级胺固化剂机理。三级胺对环氧树脂（缩水甘油醚）的反应活性大，而对环氧化烯烃不起作用。其固化物主要以醚键为主，收缩率小。

在三级胺上的N孤对电子进攻环氧基上的 $C^{\delta+}$，形成负离子中心。此过程常是在羟基（如双酚A环氧中含有—OH）或其他给质子的催化下，使C—O键极化，有利于 $C^{\delta+}$ 和三级胺形成离子对（链增长的活性中心）。决定三级胺活性的主要因素是N取代基的空间位阻效应和N电子云密度，其中取代基的位阻效应对三级胺的活性更大。

② 典型的三级胺固化剂及基本性能。一些常用的三级胺固化剂及基本性能如表13.8-8所示。

5）低分子聚酰胺固化剂及基本性能（表13.8-9）

表13.8-8 一些常用的三级胺固化剂及基本性能

名称		简称	用量/%	状态	固化与性能	备注
三级胺类	三乙胺	TEA	10~15	液体	室温，6天	
	三乙醇胺		12~15	液体	80~100℃，2~4 h	
	苄基二甲胺		10~15	液体	80~100℃，2~4 h	
	二甲基氨甲基苯酚	DMP-10#	16	液体		促进剂
	2,4,6-（二甲氨甲基）苯酚	DMP-30#	5~10	油状液体		酸酐促进剂
咪唑类	咪唑		6~8	白色晶体		不常使用
	704#和705#		10~15	棕红黏稠度	80~120℃，快速固化	
	二甲基-4甲基咪唑		6~10	棕红液体		
三氟化硼修合物	三氧化硼-乙胺		3.0	白色晶体	溶在二醇或橡醇中，有利于混合物黏度改善	
	三氧化硼-苄胺		5~8	白色晶体	加热固化时发泡少	
	三氧化硼-2，4-二甲基苯胺		5.0	淡黄液体	25 g环氧树脂添加5%，固化在50℃适用期45 h	
双氰双胺		6~12	5.0	145~165℃，急速固化，180℃，1 h	固化物韧性好	
酮亚胺类	酮亚胺		25~40	由酮类（丙酮、甲乙酮）与多元伯胺（乙二胺和DTA）缩聚制醇		

表13.8-9 低分子聚酰胺固化剂及基本性能

固化剂名称	性状	黏度/Pa·s	胺值	用量/%
200#	黏稠	20~80	215±15	40~100
300#	棕红液体	6~20	305±15	40~100
400#	棕红液体	15~50	200±20	40~100
203#	棕黄液体	1~5.0	200±20	40~100
500#	棕黄液体	2~7.0	400±20	40~100
600#	棕黄液体	0.1~0.3	600±20	20~30
650#	棕色液体		200±20	80~100
651#	浅黄液体		400±20	45~65
3051#	棕红液体		350±20	40~100

低分子聚酰胺挥发性小，毒性低。其分子中含有各种极性基团，如一级胺基、二级胺基和酰胺基；有较长的脂肪碳链，能起到一定的增韧作用，因此，作为室温固化剂，其固化物具有一定韧性。

在室温下，低分子聚酰胺上的一级胺和二级胺的活泼H和环氧基加成，固化反应是不完全的，提高固化温度可以使环氧树脂固化较完全，若要缩短固化时间，可加入促进剂1%~3%的2,4,6—（*N*，*N*-二甲基氨甲基）苯酚（DMP#-30）。表13.8-9给出了一些低分子聚酰胺固化剂及基本性能。



2.2　酚醛树脂胶黏剂

酚醛树脂（PF）是由苯酚（甲酚、二甲酚或间苯二酚）与甲醛在酸性或碱性催化剂存在下缩聚而成的。合成原理如下。

1）加成反应

OH + HCHO ⟶ OH, CH_2OH

OH, CH_2OH + HCHO ⟶ OH, CH_2OH, CH_2OH

OH, CH_2OH, CH_2OH + HCHO ⟶ OH, CH_2OH, $HOCH_2$, CH_2OH

2）缩合反应

OH, CH_2OH + OH ⟶ OH, CH_2, OH

酚醛树脂胶黏剂具有优良的耐热性、耐化学介质性、耐老化、耐水性和电气绝缘性，其粘接强度高，能耐高温，在300℃下仍有较高的粘接强度，但最大缺点是胶层脆性较大且剥离强度低。

酚醛树脂可分为热固性酚醛树脂、热塑性酚醛树脂和水溶性酚醛树脂三类。表 13.8-10 给出了一些常见的酚醛树脂及其基本性能。

表 13.8-10　一些常见的酚醛树脂及其基本性能

类　型	牌　号	外　观	固体含量/%	黏度 /Pa·s
热固性	213# （钡催化）	棕红透明液体		500 ~ 1 000
	214# （铵催化）	棕红透明液体	80 + 2	
	219# （钠催化）	棕红透明液体	60 + 8	180 ~ 350
	2124#	棕红透明液体	50 + 1	15 ~ 30
	2126#	棕红透明液体	40 + 1	12 ~ 20
	2127#	棕红透明液体	780	120 ~ 250
热塑性	203# （尼龙改性）	微黄固体	745	
	2123#	深棕透明液体	745	
水溶性	216#	红褐液体	35 + 2	

（1）未改性酚醛树脂胶黏剂

1）甲阶酚醛树脂胶黏剂　甲阶酚醛树脂作为胶黏剂时，常配成固含量 50% ~ 60% 的乙醇溶液，可用加热固化和酸固化两种方法。加热固化的酚醛胶黏剂主要用于金属和砂布的粘接，而酸固化酚醛胶黏剂主要用于木材的粘接。

2）线型酚醛树脂胶黏剂　线型酚醛树脂作为胶黏剂时需加入约 10% 的六次甲基四胺，160℃下固化。该类胶黏剂主要用于日用品低压电器和酚醛压塑等领域。

（2）改性的酚醛树脂胶黏剂

1）间苯二酚甲醛树脂胶黏剂　间苯二酚甲醛树脂是间苯二酚和三聚甲醛在中性或接近中性的条件下室温固化。用此树脂配制的胶液活性期为 2 ~ 4 h，可在室温或低温固化，固化物的脆性大，需用聚乙烯醇缩醛或丁腈橡胶进行改性。

2）聚烯缩醛-酚醛胶黏剂　用聚烯缩醛改性的酚醛胶黏剂强度高，柔韧性好。它是目前最通用的飞机金属结构胶之一，用来粘接蜂窝结构材料。

3）酚醛-氯丁胶黏剂　酚醛氯丁胶黏剂是一种重要的非结构胶黏剂。但在室温固化时，粘接性能较差。常用油溶性酚醛树脂如丁酚醛树脂和萜烯改性酚醛树脂进行改性。表 13.8-11 给出了温度对酚醛氯丁胶黏剂粘接强度的影响。

表 13.8-11　温度对酚醛氯丁胶黏剂粘接强度的影响

测试温度/℃	− 56	20	82 ~ 93
粘接强度/MPa	35 ~ 42.0	17.5 ~ 24.5	10 ~ 14

4）酚醛-羧苯丁腈胶黏剂　由于羧基的存在，提高橡胶的断裂强度和抗撕裂作用，也使橡胶和树脂的本溶性增加，且与金属表面极性基团相互作用增强，因而对金属有较好黏附作用。

5）酚醛-缩醛-有机硅胶黏剂　在酚醛－缩醛胶中加入亚硅酸酯，在固化温度下，酚醛、聚烯解缩醛和烃苯硅氧熔进行交联反应，形成具有优良耐热性的固化物。

2.3 聚氨酯胶黏剂

聚氨酯胶黏剂由于在主链上含有氨基甲酸酯基（NHCOO—），因此反应活性高，能常温固化，固化成膜后的耐冲击性好，剥离强度高，并耐油和耐磨，但耐热性能较差。下面介绍几类常见的聚氨酯胶黏剂。

1）放射线固化型聚氨酯胶黏剂　放射线固化型聚氨酯胶黏剂是以电子射线或光固化的胶黏剂，这类胶黏剂的结构特点是在NCO端基预聚体中加入少量活泼氢（一般为羟基）的丙烯酸酯类，使之生成含丙烯酸酯基的聚氨酯。这种聚氨酯分子中的丙烯酸酯基能在电子射线或紫外光作用下发生自由基聚合，从而使聚氨酯交联固化。其特点是固化快，室温或低温即可固化，因而节省能源，提高了劳动生产率。

放射线固化型聚氨酯胶黏剂的主要优点如下。

① 可以缩短胶黏剂的固化时间。

② 能量的利用率高。将紫外线或电子束的能量集中在胶黏剂层上，因此能量的利用率明显提高。

2）湿固化型聚氨酯胶　湿固化型聚氨酯胶黏剂中含有活泼的NCO基团，当暴露于空气中时能与空气中的微量水分子发生反应；粘接时，它能与基材表面吸附的水以及表面存在的羟基基团与活性氢基团发生化学反应，生成脲键结构。因此湿固化型聚氨酯胶黏剂固化后的胶层组成是聚氨酯胶黏剂-聚脲结构。

大多数单组分湿固化型胶黏剂的适用期较长，可在空气的相对湿度至少在40%以上的室温条件下固化，固化时间最短，约需0.5～1 h，长者至数十小时。有的湿固化型聚氨酯胶黏剂在施胶时，采用增湿器或水解决固化时间长的问题。

3）潜固化型聚氨酯胶黏剂　由预聚体-潜固化剂组成的湿固化型单组分聚氨酯胶粘剂，当它遇到潮气或水分时，潜固化剂分解成含活性氢基团的化合物，这种化合物与NCO基团反应的活性比水高，能显著提高胶黏剂的初黏性。

常见的潜固化剂如酮亚胺化合物等，如将NCO端基基聚丁二烯100份和TDI34.5份制成预聚体，25℃下将预聚体与甲苯二胺丁酮亚胺20份搅拌均匀，即制成单组分潜固化型聚氨酯胶黏剂。

4）封闭型聚氨酯胶黏剂　把NCO端基预聚体或多异氰酸酯中的异氰酸酯基团在一定条件下用封闭剂（blocking agent）封闭起来，使NCO基团保护起来，使其在常温下没有反应活性，变成稳定的“基团”，当加热到一定温度发生离解，又生成活性的NCO基团，与活性氢化合物（如多元醇、水等）发生化学反应，生成聚氨酯树脂。

5）热固化型单组分聚氨酯胶黏剂　在室温下稳定的单组分胶黏剂，加热后会使其内部组成发生化学反应而得以固化。组成中的活性氢或异氰酸酯基以掩蔽形式存在，这种靠热源固化的单组分聚氨酯胶黏剂稳定性好，固化后没有副产物产生，因此粘接强度好。

2.4 有机硅树脂胶黏剂

有机硅树脂具有优异的柔韧性、耐水性、耐腐蚀性、透气性及耐候性性能和低的表面张力，但其附着力较差、机械强度不高。有机硅树脂（硅酮树脂）是以Si—O键为主链的有机硅氧烷聚合物。聚硅氧烷的主链是一条由硅原子和氧原子交替组成的稳定骨架，侧链通过硅原子与有机基如甲基、苯基、乙烯基等相连。由于其分子的这种特殊结构和组成，具有优良的热氧化稳定性，低的玻璃化转变温度，低表面张力等优异特性。然而，有机硅树脂成本较高，对金属的附着力差，固化温度较高，固化时间较长，例如SJ-01型耐高温密封胶在225℃要固化1 h左右，因此直接用于涂料的成膜物受到限制。

有机硅树脂胶黏剂主要用于粘接金属和耐热的非金属材料，粘接件可在－60～＋1 200℃温度范围内使用，并耐燃料油和油脂，具有良好的疲劳强度。在这类胶黏剂中，除了使用纯有机硅树脂外，还经常使用有机树脂（如环氧、聚酯、酚醛等）共聚的和橡胶改性的有机硅改性胶黏剂，以获得更好的室温粘接强度。

（1）纯有机硅胶黏剂

这一类胶黏剂是以硅树脂为基料。加入某些无机填料和有机溶剂混合而成，用以粘接金属、玻璃钢等。固化时，因进一步缩合而放出小分子，故需要加热、加压。KH-505胶黏剂就是一种耐高温有机硅胶黏剂，基料硅树脂是甲基苯基硅树脂，制备时选择R/Si值为1.3，甲基/树脂中混入云母粉、石棉等填料。其中石棉可防止胶层因收缩而产生的龟裂；云母增加粘接涂层对被粘物的浸润性，以防止对被粘物的腐蚀作用。

硅树脂胶黏剂最突出的性能是耐温性，它能长期在400℃工作而不受破坏，可用于非结构部件的粘接和密封，螺钉的固定及云母层亚片的粘接，也能短时间在超高温工作。

以硅树脂为主体的胶黏剂，由于固化温度太高，应用受到限制。为降低固化温度，在胶黏剂的组分中加入少量的原硅酸乙酯$Si(OC_2H_5)_4$、乙酸钾CH_3COOK以及硅酸盐玻璃等，可使固化温度降低到220℃或200℃。而高温粘接强度仍有3.92～4.90 MPa。

（2）改性有机硅胶黏剂

纯有机硅树脂因其机械强度低而无法用作结构胶黏剂，但当它与聚酯、环氧或酚醛等有机树脂共聚时，所制得的胶黏剂则将兼有机硅的优异热稳定性和有机树脂的优良力学性能。将硅氧烷键入有机聚合物主要利用下述两类化合物：①硅烷偶联剂等硅烷化合物；②末端含有官能团的反应性硅氧烷低聚物，以及将硅树脂、硅橡胶作成粉末或复合粉末以作为改性剂加入塑料、橡胶中。改性方法分为物理共混改性和化学反应改性两种。一般说来，化学改性的产品比单纯共混改性的物理性能好。

1）环氧改性有机硅胶黏剂　环氧树脂与硅树脂的比例以1:9为宜，如果环氧树脂太少，则室温强度较低；反之，环氧树脂过多，则易发脆。这种胶黏剂在使用时，以适量的癸二酸和草酸为固化剂，可用于粘接金属和非金属。

最近报道的用聚酰胺或顺丁烯二酸酐为固化剂的环氧改性有机硅树脂也有很高的粘接强度，它们粘接铝的抗剪强度在200℃老化40 h分别为8.14 MPa和10.3 MPa，实验发现随着环氧树脂含量增加，剪切强度也提高，但耐热性却下降。TFE-9就是一种环氧改性有机硅树脂胶黏剂，它在200℃固化2 h后，可粘接钢、硬铝和有机硅塑料，可在200～250℃之间使用，也可在300℃短期使用。

2）酚醛改性有机硅胶黏剂　酚醛改性有机硅胶黏剂，如VK-2，VK-8和VK-10，粘接的钢粘接件在室温时只有中等强度，但在高温时仍能基本维持这个强度。例如用VK-2粘接的钢取样管在350℃老化3 000 h后仍能维持其20℃起始强度的47%；600℃处理30 h后能维持37%，1 000℃经历5 min后维持28%，而用VK-2粘接的钢粘接件在250℃老化2 000 h后维持起始强度的31%，350℃历时5 000 h后维持32%，



900℃经过 100 h 后维持 26%，1 200℃经 15 min 仍能维持 15%。这些性能与硅氧键的键能有关，它使得苯基硅树脂有优异的耐热氧化降解性能。

酚醛改性有机硅胶黏剂固化温度比纯硅树脂胶黏剂低，一般在 200℃经 3 h 即可固化完全。同时室温强度可提高 3.92～4.90 MPa，能在 350℃长期使用。

3）聚酯改性有机硅胶黏剂 聚酯改性有机硅胶黏剂在常温时强度不高，但能在 200℃长期使用，有良好的热稳定性。这类改性硅树脂除用作粘接金属结构部件和非金属材料外，也成功地用作 H 级绝缘漆，其特点是机械强度高、粘接力好、防潮和电绝缘性能好。

国产 JG-2 胶黏剂是一种含有固化剂的 315 聚酯（由甘油、乙二醇、苯二甲酸制备的）来改性 947 聚甲基苯基硅树脂。固化剂为原硅酸乙酯、硼酸正丁酯、二丁基二月桂酸锡酯等。固化条件为室温～120℃/1.5 h，120～200℃/1 h，压力为 0.098～0.196 MPa。

3 无机胶黏剂

无机胶黏剂具有耐热性能优异，可在 500～1 800°C 的温度范围内使用，但粘接强度和耐水性能较差。常用的无机胶黏剂有磷酸盐胶黏剂、硅酸盐和氧化铝等。

3.1 磷酸盐型无机胶黏剂

磷酸盐型无机胶粘剂以磷酸与氧化铜为基体，能耐 -70～1 300°C 的高、低温，如果加入高熔点的填料，如氧化锆、氧化铝等化合物，使用温度还可进一步提高至 1 500°C 左右。磷酸盐型无机胶黏剂能与粘接材料发生化学作用，从而具有较高的粘接强度。例如在粘接铁金属时，胶液中所含的铜离子与铁离子能发生置换反应，使铁的表面部分被溶解，铜被沉积，使粘接面形成了类似扩散和浸渗的交织层，产生很高的粘接强度。磷酸盐型无机胶通常为双组分。其中，以氧化铜为一个组分；以磷酸铝溶液为另一组分。配制无机胶黏剂的氧化铜含量应大于 95%。磷酸铝溶液由 109 mL 浓磷酸和 5 g 氢氧化铝混合后加热至 200℃，除掉磷酸中的水分，使其密度达到 1.7～1.9 g/cm^3 而成。加入氢氧化铝有利于固化反应，延长胶液活性期。磷酸盐型无机胶的固化过程为放热反应。

磷酸盐型无机胶在粘接后，应先在室温下放置 2～3 h 进行预固化，然后在 80°C 左右温度下固化 2～4 h 即可固化完全。如需室温固化，则在 25℃ 温度下固化 2～3 天。但室温固化的粘接强度较加热固化为低。

3.2 硅酸盐型无机胶黏剂

硅酸盐型无机胶黏剂是以硅酸盐为基料，添加金属氧化物（如氧化硅、氧化铝、氧化钛等）配制而成，可耐 1 200℃以上高温。

硅酸盐型无机胶通常由基料、固化剂、填料、悬浮剂和分散剂等组成。

基料一般由硅酸盐与有机胺配制成水溶液。可采用的硅酸盐有硅酸钠、硅酸钾、硅酸锂等，其中以硅酸钠为最常用，粘接强度也最高，但耐水性较差。

固化剂的种类很多，大致上包括 2～4 价的金属氧化物，1～-3 价的金属磷酸盐或聚磷酸盐，1～2 价的金属氟化物或氟硅酸盐等。

填料是改善无机胶黏剂性能的重要组分。如为增加黏度可加入高岭土、蛇纹石等硅酸盐矿石粉末；为增加内聚强度可加入经煅烧的氧化物及陶瓷纤维、碳纤维、石棉纤维等各种纤维；为进一步提高耐热性可加入高熔点的氧化物或氮化物。悬浮剂即稳定剂，主要在配制单组分胶黏剂时用于防止分层，常用的有膨润土、胶体氢氧化铝、硅酸酯等。分散剂是为了使胶液的各组分易于分散，混合均匀，常用的有三磷酸钠、六偏磷酸等。

用硅酸盐型无机胶黏剂粘接部件后，应先在室温下放置 10～12 h 进行预固化，然后在加热情况下逐步升温固化，一般固化条件为：60℃，0.5 h；80℃，1.5 h；100℃，0.5 h；120 或 150℃，2 h，最后自然冷却至室温。

4 纳米胶黏剂

有机合成胶黏剂通过不断的研发，已经解决很多工业问题，但有机合成胶黏剂也存在诸多优缺点。如环氧树脂具有良好的机械、电气、粘接性、化学稳定性等性能。但环氧树脂最大的弱点是固化物的脆性大。为了解决这些问题，人们先后采用在树脂中加入增塑剂、增韧剂，以及与热塑性树脂（如聚砜类、聚酰亚胺等）的合金化增韧等改性方法来提高韧性。一般说来，以上的增韧方法可以使环氧树脂共混物相对于基体的冲击强度成倍地提高，但是又不可避免地使材料的其他性能如模量、耐热性能、抗张强度等有所下降。

随着科学技术的发展，纳米粒子的出现为这种希望的实现提供了可能。纳米粒子的强的表面效应和体积效应，可使材料性能出现大的改观，如炭黑增强橡胶等，纳米粒子的发展，为提升有机胶黏剂提供了一条新的途径。

4.1 纳米有机胶黏剂的制备方法

纳米有机胶黏剂的制备方法大致可归纳为四大类：纳米粒子与有机高分子直接混合、在有机高分子基体中原位合成纳米粒子、聚合物基体原位聚合法和纳米粒子和有机高分子同时生成。

（1）纳米粒子与有机高分子直接混合

这种方法是将制备好的纳米粒子与有机高分子直接共混。主要的共混方法有如下几种。

1）机械力共混 机械力作用下的共混，通常被认为是简单的物理分散，主要是借助外界剪切力或撞击力等机械能，使纳米粒子在高分子介质中充分分散的一种形式。机械力共混的具体形式有研磨法、胶体磨法、球磨分散法、砂磨分散和高速搅拌法等。机械力共混法的作用机理并不明确，但一般认为，通过机械力的作用，有机高分子和纳米粒子获得一定能量，从而引起被分散体内一些物理和化学的变化，以及伴随着一系列的化学反应，如纳米粒子的特殊的表面结构与有机高分子反应，从而在纳米粒子表面生成有机高分子膜或保护层，使纳米粒子更易分散。

2）超声波分散法 超声波对颗粒物质的分散具有重要作用，但其原因并不太十分清楚。一个普遍的观点是超声波的空化效应，即液体介质中微泡的形成和破裂伴随能量的释放。空化效应所产生的瞬间内爆具有强烈的振动波，液体在空气泡的快速形成和突然崩溃产生短暂的高能微环境，使在一般条件下不能发生的化学变化成为可能。超声波是降低纳米粒子团聚的有效方法，利用超声波空化时产生的局部高温、高压或强冲击波和微射流等，可以大幅度地弱化纳米粒子间的相互作用，有效地防止纳米粒子团聚，但应避免使用过热超声搅拌，因为随着热能和机械能的增加，纳米粒子碰撞的概率也增加，反而导致进一步的团聚。

3）高能处理法 这种方法是通过高能粒子作用，在纳米粒子表面产生活性点，使表面容易与其他物质发生化学反应，从而使纳米粒子表面改性，而达到易分散的目的。如利用紫外光辐射将甲基丙烯酸甲酯接枝到纳米上。

4）化学改性法 化学改性分散法是利用纳米粒子的表面基团与有机化合物反应，使纳米粒子表面包覆一层有机膜，从而增加了纳米粒子在有机介质中的分散稳定性。化学改性通常有二种方法。一种是利用有机大分子的末端极性基

团与纳米粒子表面进行化学反应，使聚合物接枝到纳米粒子的表面。另一种方法是利用可聚合的有机小分子在纳米粒子表面的活性点上发生聚合反应，使纳米表面生成聚合物层。

(2) 在有机高分子基体中原位合成纳米粒子

利用聚合物特有的官能团对金属离子的吸附及基体对反应物运动的空间位阻，或是基体提供了纳米级的可见位阻，从而原位反应，生成纳米粒子，从而构成有机高分子纳米复合材料。这种方法常用于制备金属、硫化物和氧化物等纳米粒子复合高分子材料。

(3) 聚合物基体原位聚合法

聚合物基体原位聚合法是指在纳米粒子的有机单体的胶体溶液中，有机单体在一定条件下，原位聚合生成有机聚合物，形成分散有纳米粒子的复合高分子材料。如可以先将纳米粒子与环氧低聚物混合，生成纳米化的环氧树脂。

(4) 纳米粒子和有机高分子同时生成法

该法是指纳米粒子和高分子基体同步原位形成纳米高分子复合材料。如插层原位聚合法、蒸发－沉淀法、溶胶－凝胶法等。

4.2 纳米粒子对有机胶黏剂性能的影响

纳米材料被称为“21世纪材料”，由于它具有一系列特殊的物理化学性能，因此对提升胶黏剂的性能具有主要的意义。

1) 纳米金刚石对环氧树脂胶黏剂性能的影响　纳米级金刚石微粉是用爆炸技术合成的新材料，它不但具有金刚石的特性，而且具有小尺寸效应、大比表面积效应、量子尺寸效应等纳米材料的特性。俄、美等国在纳米金刚石粉的应用开发方面，已做了大量的研究工作，在润滑剂、电镀液、涂料、新型抗磨材料、贮氢材料等方面均有重要应用。含金刚石的纳米胶黏剂具有优异的耐磨性和很高的胶接强度。表13.8-12给出了纳米级金刚石微粉对胶黏剂耐磨性影响的试验结果。

表13.8-12　金刚石粉加入量对耐磨性的影响

纳米金刚石/%	磨痕宽度/mm	磨损体积/mm^3	耐磨性/mm^{-3}
0	352	1.268 0	0.79
4	333	1.058 7	0.94
8	258	0.498 4	2.01
12	252	0.465 9	2.15

可以看出，随着纳米级金刚石粉在胶黏剂中加入量的增加，涂层的耐磨性提高，当加入量为8%时，耐磨性是未添加的2.24倍，继续增大加入量，耐磨性提高不明显，且成本提高，因此以8%为最佳。

纳米金刚石粉对胶黏剂抗拉强度、抗剪强度影响的试验结果如表13.8-13所示。由此可见，随着纳米金刚石粉在胶黏剂中添加量的增加，胶黏剂的抗拉强度提高，当加入量为8%时，抗拉强度比未添加的提高27.5%，加入量继续增大，抗拉强度反而下降。胶黏剂中加入金刚石粉对抗剪强度影响较小。

表13.8-13　金刚石粉加入量对胶接强度的影响

金刚石粉加入量/%	0	4	8	12
拉伸强度/MPa	38.9	39.4	49.6	30.9
抗剪强度/MPa	13.1	10.8	15.3	8.0

2) 纳米 SiO_2 对环氧树脂胶黏剂性能的影响　纳米 SiO_2 添加量对纳米 SiO_2/环氧树脂复合胶黏剂的力学性能影响如表13.8-14所示．从表中可以看出，在一定范围内，随着纳米 SiO_2 粒子用量的增加，所得复合胶黏剂的冲击强度、抗拉强度和断裂伸长率逐渐增加，当纳米 SiO_2 粒子的用量为5 g时，各种性能均达到一极大值（18.0 kJ/m^2、53.55 MPa、30.6%）；之后，随着纳米 SiO_2 用量的增加，各种性能均下降。此外，不加纳米 SiO_2 粒子的纯E-54的冲击强度、抗拉强度和断裂伸长率分别为9.29 kJ/m^2，48.84 MPa，20.94%，相比之下，纳米 SiO_2/环氧树脂复合胶黏剂的冲击强度提高了94%，抗拉强度提高了9.8%，断裂伸长率提高了46%。

表13.8-14　纳米粒子的添加量对纳米 SiO_2/环氧树脂胶黏剂的力学性能的影响

纳米 SiO_2/g	冲击韧度/$kJ\cdot m^{-2}$	抗拉强度/MPa	断裂伸长率/%
0	9.29	48.84	20.94
1	10.78	50.53	25
2	13.5	51.41	26.8
3	15.0	51.94	28
4	16.51	52.99	29
5	18.0	53.55	30.6
6	16.31	52.08	28.6
7	12.40	50.37	24.2

注：表中环氧树脂100 g，偶联剂∶纳米 SiO_2 = 5∶100（质量比），DMBA 8 g，固化条件：80℃ 1 h，120℃ 1 h。

由于纳米 SiO_2 粒子的加入，纳米 SiO_2/环氧树脂复合材料的冲击强度、拉伸强度、断裂伸长率等性能在一定范围内有较大提高，这说明纳米 SiO_2 粒子起到了增强增韧作用。它突出了纳米级 SiO_2 优良的填充特性，使材料性能得到了较大的提高。

3) 纳米 TiO_2 对环氧树脂胶黏剂性能的影响　纳米 TiO_2 添加量对环氧树脂胶黏剂的力学性能影响如表13.8-15所示。由此可见，随着纳米 TiO_2 添加量的增加，TiO_2/环氧树脂胶黏剂的各项力学性能逐渐升高。当 TiO_2 的添加量为5%时，环氧树脂胶黏剂的强度和模量最大，拉伸强度提高383%，弯曲强度提高245%。

表13.8-15　纳米粒子的添加量对纳米 TiO_2/环氧树脂胶粘剂的力学性能的影响

纳米 TiO_2/g	冲击韧度/kJ/m^{-2}	抗拉强度/MPa	拉伸弹性模量/MPa	抗弯强度/MPa	弯曲弹性模量/MPa
0	13.8	8.0	428	43.5	1 297
1	69.3	33.8	1 441	77.0	2 249
3	121.3	35.3	1 573	80.0	2 255
5	66.5	38.8	1 640	107.0	3 056
7	40.0	36.7	1 446	86.6	2 757

5 被粘材料的粘接工艺及常见缺陷的处理

5.1 被粘材料的粘接工艺

选择了适当的胶黏剂，有了黏附理论的指导，要想获得良



好的涂层，还必须采用合理的工艺：待粘面表面处理→涂胶→固化→涂层加工。

（1）初清洗

初清洗主要是除去待修表面的油污、锈迹，以便测量，制定粘涂修复工艺和进行预加工。零件的初清洗可先在汽油、柴油或煤油中粗洗，最后用丙酮清洗。

（2）表面处理

表面处理就是用机械、物理、化学等方法清洗、粗化、活化被粘物表面，获得最佳的表面状态，以利于形成结合良好的粘涂层。粘涂前，进行表面处理的主要目的如下。

1）清洗被粘涂表面　任何零件的表面，在经过冷加工、热加工、运输及贮存后，表面会有一层氧化物、氢氧化物、润滑油、防锈油、脱模剂、灰尘等异物污染层，这些都妨碍胶黏剂与零件表面的牢固结合，需要进行适当的处理。如果不处理直接进行粘涂，因为这些附着物结构疏松，内聚力低，与胶黏剂结合力弱，易在此层引起破坏，就不可能获得结合良好的粘涂层。

此外，任何暴露在空气中的金属、玻璃、陶瓷表面，一般都吸附有一定的水分和气体，而被一层水膜所覆盖，不仅影响胶黏剂的浸润，而且在加热固化过程中还会产生气泡，影响涂层性能。

2）粗化被粘涂表面　对粘涂来讲，真正光滑的表面并不有利，表面具有适当的粗糙度比较理想。这样可以增大粘涂面积，有利于胶黏剂渗透，增强机械嵌合作用，从而提高涂层与物体表面的结合强度。但粗糙度要适当，否则空隙过大，积存水分和空气，结合强度反而会下降。常用的粗化方法有手工打磨、喷砂、机械加工等。

3）活化被粘表面　对一些非极性表面，如聚乙（丙）烯、聚四氟乙烯等，如不引入活性基团很难粘涂，通过进行专门的表面处理，可以解决这些问题。

4）改变被粘表面的化学结构，为形成化学键结合创造条件　事实证明，表面处理与否，方法如何，对粘涂层的结合强度影响很大。即使是对于可进行油面粘涂的第二代丙烯酸酯胶、吸油性环氧胶、厌氧胶等，经过表面处理，也可以使粘接强度进一步提高。这表明，表面处理仍然具有十分重要的意义。表面处理不仅可以提高涂层与基体的结合强度，而且能够提高涂层的耐久性和使用寿命。对于一般的胶黏剂，表面处理是不可缺少的重要环节。

（3）配胶

作为粘涂层的胶黏剂通常是由多组分组成，为了获得最佳效果，必须按比例配制，每次配胶量的多少，应根据胶黏剂的适用期、季节、环境温度和实际用量大小而定，随用随配。胶黏剂各组分在混合搅拌均匀后，应该立即进行粘涂。

（4）涂胶

粘涂层的涂敷方法主要有三种：刮涂法、刷涂压印法、模具成形法。施工时具体采用哪种方法，应根据涂层设计方式、涂覆面积大小、零件形状及施工现场情况等条件而定。

1）刮涂法　刮涂法是先把胶黏剂涂在清理好的零件表面上，然后用金属或非金属刮刀把多余的胶黏剂刮掉，以达到要求的尺寸。刮涂法操作工艺简单，一般情况需后续加工，这种方法适用于轴颈的修复。

2）刷涂压印法　刷涂压印法是先把涂料涂覆在清理好的导轨面上，再用制好的与之配对的摩擦副压制成形。这种方法不需后续加工，适用于大中型机床导轨面的制造和修复。

3）模具成形法　模具成形法分模具涂覆成形法和模具注射成形法两种。是先在模具上涂脱模剂，再注胶，待固化后脱模，一次成形。不需后续加工，适用于孔颈及批量修复的零件。

（5）固化

不同的胶黏剂，固化条件不同，有的需要靠光的照射而引起固化，如光敏胶黏剂，有的需要隔绝空气固化，如厌氧胶，还有些需要加温加压固化。粘涂时，多数胶黏剂室温即可固化。但即使可以低温或室温固化的胶黏剂，经过适当的加热处理后，粘涂层的结合强度也会普遍提高。

（6）涂层加工

对于不需后续加工的涂层，可用锯片、锉刀等修整零件边缘多余的胶层，涂层表面若有较大气孔时，可先用丙酮清洗干净，再用胶修补，固化后研平。

对于需要后续加工的涂层，可用车削或磨削的方法进行加工，以达到所要求的修复尺寸和精度。

5.2　纳米胶黏剂应用实例

纳米胶黏剂由于具有优异的性能，可广泛应用于粘涂、堵漏和修复等领域。下面以纳米胶黏剂修复管道泄漏为例，说明纳米胶黏剂的施工工艺。

管道用于输送各种液体、气体、灰渣等等，流体内包含的各类污染物严重侵蚀管壁，造成管壁变薄甚至局部腐蚀穿孔、应力开裂，引起泄漏，情况严重时将造成停产。当管内压力较大，用胶棒、木塞、铅条无法止漏时，为达到不停车带压堵漏的目的，可采用引流堵漏法，其具体堵漏工艺如下。

1）取一块 5 mm 以上厚度的钢板，根据泄漏点的位置形状钻孔，如图 13.8-1 所示。

2）将纳米胶黏剂 A 组分与 B 组分按 A∶B＝5∶2（不同纳米胶黏剂的配比按产品说明书配制）的比例充分调匀备用。

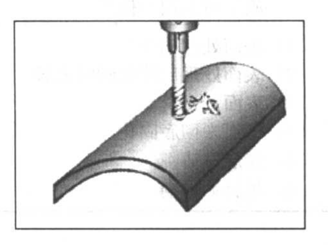


图 13.8-1　钻孔

3）将钢板内壁及泄漏点周边位置均匀涂覆纳米胶黏剂，板上的螺孔对准泄漏点，迅速粘到管道上，如图 13.8-2 所示，钢板一定要与基体粘牢、粘实，只允许泄漏介质从螺孔中冒出。

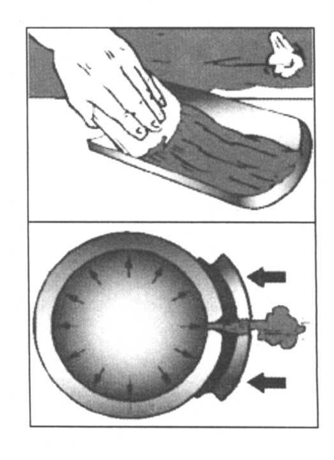


图 13.8-2　涂覆粘接堵漏剂

4）待钢板与基体间的纳米胶黏剂基本固化后，将相应直径的螺钉涂覆纳米胶黏剂后，带压堵上螺孔，如图 13.8-3 所示。



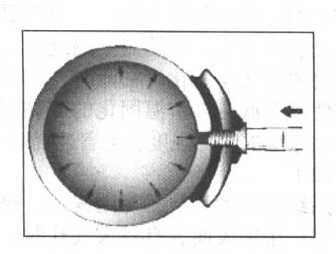


图 13.8-3　螺钉拧进螺孔

5）堵漏处的加固补强，如图 13.8-4 所示。

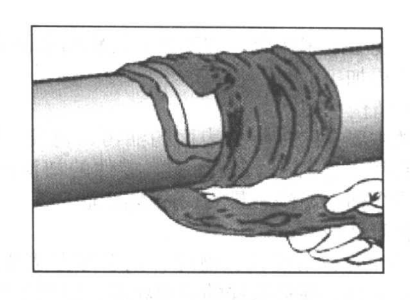


图 13.8-4　堵漏处的加固补强

5.3　常见缺陷的处理方法

在粘接粘涂过程中，粘接粘涂涂层常常会出现各种缺陷，表 13.8-16 给出了常见粘接粘涂涂层缺陷及处理方法。

表 13.8-16　常见粘接粘涂涂层缺陷及处理方法

缺陷表面	可 能 原 因	解 决 方 法
涂层发黏	1）温度太低，未完全固化或不固化 2）胶黏剂 A、B 组分配比不当，B 组分（固化剂）太少 3）配制填补剂时混合不均匀 4）固化时间不够	1）提高固化温度，升温到 25℃以上 2）严格按说明书指定配比称取 3）搅拌均匀 4）延长固化时间或提高固化温度
涂层太脆	1）B 组分（固化剂）用量过多 2）固化速度太快 3）固化温度过高，过固化 4）未完全固化	1）严格按比例配制 2）降低升温速度，阶梯升温 3）严格控制固化温度，延长固化时间 4）适当提高固化温度
涂层气孔	1）搅拌速度太快，过量空气混入 2）黏度太大，包裹空气 3）施工时未用力按压	1）放慢搅拌速度，朝一个方向搅拌 2）提高施工环境温度，降低黏度 3）反复按压涂层，使空气逸出
涂层脱落	1）表面处理不干净 2）表面处理后停放时间太长 3）表面太光滑 3）涂层未彻底固化 4）涂层过薄 6）填补剂过期	1）表面彻底除锈、脱脂、除湿 2）表面处理后立即施工 3）表面打磨粗化加工成螺纹状 4）提高固化温度、延长固化时间 5）把划伤处打磨到深 2 mm 以上 6）不用过期填补剂

编写：乔玉林（装甲兵工程学院）

第9章　纳米硬膜技术

薄膜技术是通过某些特定工艺过程，在物体表面沉积、附着一层或者多层与基体材料材质不同的薄膜，使镀膜之后物体表面具有与基体材料不同性能的技术。按薄膜的用途，可以将其分为功能性薄膜和保护性薄膜两大类。

功能性薄膜指的是具有特殊光、电、热、声和磁性能的薄膜。保护性涂层的用途主要是利用薄膜的强度、耐磨性和耐腐蚀性赋予机械零件更高的表面力学性能。而提高表面的耐磨性、耐腐蚀性是表面工程的重要任务。薄膜技术为完成这一任务提供了高效、节能、环保的技术手段。

20世纪70年代，硬膜层作为保护性涂层中的一个重要分支，开始用于刀具工业以提高其使用寿命。从那以后，膜层的制备工艺和使用性能如硬度、耐磨性和抗氧化性等均在不断提高。人们努力降低膜层的制备温度，并不断改善硬膜的性能，特别是硬度和抗氧化性。抗氧化性的理想指标是1 000℃，因为高速切削时刀尖的温度能够达到1 000℃，而膜层在这种高温下应该保持稳定。在硬度方面，镀膜通常被分为两类：①硬膜，硬度小于40 GPa；②超硬膜，硬度大于40 GPa。从数量上来讲，“硬”物质的数量要远远多于“超硬”物质的数量。

膜的硬度可分为本征硬度和非本征硬度。具有本征硬度的超硬膜主要有金刚石、立方氮化硼（c-BN）、碳化硼（B_4C）、非晶态类金刚石、非晶态氮化碳（a-CN_x）和一些三元化合物B-N-C等。金刚石和c-BN是持久本征硬度涂层。金刚石是碳的四种存在形式之一（即金刚石、石墨、无定型碳和富勒球），它具有自然界中所有已知物质的最高硬度。人们期望能够利用金刚石薄膜作为超硬膜在刀具和加工业中得到广泛使用。金刚石薄膜由碳元素组成，在高温下易与氧、铁、铬、钨、钼等元素反应并生成碳化物。如前所述，在加工过程中，刀具与被切削材料的强烈摩擦使刀刃的温度可以达到1 000℃以上，足以发生碳化物的生成反应。尽管很多碳化物的硬度也很高，但是相对于金刚石，其硬度还是低了很多。另外反应生成的碳化物金刚石薄膜之间的界面结合力差强人意，致使金刚石刀具在切削可生成碳化物的材料时，很快发生刀刃迸裂现象，无法进行长时间高效率的切削。c-BN在铁中的溶解很少，不具有形成碳化物的倾向性，而且氧化速率很低，被认为是理想的刀具超硬涂层。然而事实证明，c-BN在短期内难以获得实际的应用。其原因首先是合成高纯度的c-BN薄膜非常困难，其次是c-BN薄膜很难与各种基体结合，剥落现象十分严重。也有文献担心c-BN膜中的硼会在切削的高温下溶解进入铁，从而失去稳定性。

这些问题的存在极大地刺激了本领域的研究进展。许多研究致力于非本征硬度超硬膜的发展研究。非本征硬度超硬薄膜的超硬性和力学性能来自于它们的组成物性质和超细显微结构。首先，构成非本征硬度超硬薄膜的组成物大多是硬度很高的氧化物、碳化物、氮化物和硼化物，它们的硬度虽然没有达到40 GPa，但是也相对较高。其次，其显微结构超细，进入纳米量级。近年来，以纳米技术为基础的新型超硬膜得到了很大发展，薄膜的表面力学性能向高端大大延伸，显示出过去常规块状材料和薄膜材料都无法比拟的优点和性能，为材料表面性能的提高开拓出巨大的发展空间。

本章重点以硬膜为主，讨论纳米技术在硬膜及超硬膜方面已经取得的成果以及今后的发展方向。

1　纳米多层膜（纳米超点阵膜）

纳米多层膜一般是由两种厚度在纳米尺度上的不同材料层交替排列而成的涂层体系。由于膜层在纳米量级上排列的周期性，即两种材料具有一个基本固定的超点阵周期，双层厚度为5~10 nm，一些涂层在X射线衍射图上产生了附加的超点阵峰，对这些涂层又称之为纳米超点阵涂层。在本节中，凡是表现出超点阵特性的涂层，均称为纳米超点阵涂层；其余则统称为纳米多层膜。

这些多层膜的双层组合可以是纯金属（合金）、碳化物、氧化物、氮化物或者硼化物，也可以是复合镀层。

纳米级的多层膜具有超硬度和超模量效应。由两种或两种以上不同组成物构成的多层膜系，如果每一层均在几个纳米的量级上，可以达到1+1>2的效果，得到任何单一组分薄膜无法得到的硬度和弹性模量，成为多层超硬膜。耐磨和耐腐蚀涂层的纳米化、多层化不仅能够提高硬度，而且涂层的韧性和抗裂纹扩展能力得到了显著改善。

1.1　纳米多层膜的制备方法

各种物理气相沉积（PVD）方法在制备纳米多层膜方面具有得天独厚的优越性。各种蒸发及反应蒸发、各种溅射及反应溅射、各种离子镀都可以用来制备纳米多层膜。例如溅射，可选择不同氮化物、碳化物、氧化物、硼化物靶材作为物源，利用等离子体的能量将靶材物源溅射到需要镀膜的基体上。通过改变源靶的几何排布、开启或关闭不同的源、或者工件旋转经过不同的源，能够方便地调节薄膜组成物的顺序和各层的厚度。如果直接进行溅射，可以通过靶的排布调整多层膜中任意一层中各种组成物的比例。而如果采取反应溅射的方法，则可以利用气氛的不同，创造有利于反应所需的条件，利用物源材料与气氛在等离子体中的反应生成某些特定的物质。脉冲电源的迅速发展为非导体的溅射提供了有力的支持。磁控溅射是最为常见的工艺方法，包括直流多靶、射频、非平衡、单极和双极脉冲磁控溅射，均可得到纳米多层超硬膜。

化学气相沉积（CVD）方法由于更换物源不太方便，一般不单独用来制备纳米多层膜。但通过与某种形式的PVD方法复合，也能够获得纳米多层膜。

1.2　纳米多层膜的分类

按层的组成，纳米多层硬膜主要分为五类。

1）氮化物/氮化物：TiN/VN，56 GPa，TiN/VNbN，41 GPa，TiN/NbN，51 GPa。

2）氮化物/碳化物：TiN/CN_x，45~55 GPa，ZrN/CN_x，40~45 GPa。

3）碳化物/碳化物：TiC/VC，52 GPa，TiC/NbC，45~55 GPa，WC/TiC，40 GPa。

4）氮化物或碳化物/金属：TiN/Nb，52 GPa，TiAlN/Mo，51 GPa。

5）氮化物/氧化物：TiAlN/Al_2O_3。

此外还有加入TiB_2，BN体系等。

1.3　典型的纳米多层膜体系以及对超硬性起源的各种探讨

应当指出，迄今为止的试验研究表明金属超点阵涂层并

不具有超硬性，而氮化物的超点阵涂层显示出非常好的超硬性。可以注意到，前面所列的五类多层超硬膜中，有四类都与氮化物有关，其中 TiN/VN 多层超硬膜的硬度达到了 56 GPa。超点阵涂层的总体硬度大于双层中任一组元材料的硬度。这种硬度的增加是一种非常复杂的现象。尽管如此，人们还是提出了若干个模型来解释这种多层强化现象。人们对纳米多层膜超硬度和超模量效应在材料学理论范围内提出了不少比较合理的解释。其中 Koehler 早期提出的高强度固体设计理论及后来的量子电子效应、协调应变效应、界面应力效应等，从不同角度对纳米多层膜的力学性能进行了解释，但这些理论均不能完全解释在实验中观测到的现象。

M.Shinn 等用磁控溅射制备了 TiN/NbN，TiN/VN，TiN/VNbN 超点阵薄膜，超点阵周期 $\lambda=1.6\sim450$ nm，TiN/NbN 在 $\lambda=4.6$ nm 有最大硬度 49～51 GPa，相对于它们的单层膜的硬度有了大幅度的提高，TiN = 21 GPa，NbN = 14 GPa。他们的模型认为，要提高超点阵涂层的硬度，首先两层材料的弹性模量必须有明显的差异，进而造成两种膜中位错的线能量的差异，并阻挡位错的运动；另外界面要存在共格应变。二者共同的作用，使硬度得以显著提高。但后者的作用要弱一些。

Chu 和 Barnett 的模型以位错在超点阵涂层层内和层间的运动受到限制为基础，预测了存在剪切弹性模量差和双层之间的界面非常尖锐清晰时，硬度存在一个峰值。纳米多层膜具有高硬度的原因是晶界上位错迁移的阻力、组成的结构差异和获得高压应力等。层数对于硬度提高的影响至少有 4 个物理的原因：相界阻止位错的迁移和裂纹的扩展；单层厚度非常之小；由于点阵错配使位错密度增加；存在残余应力。

氮化物/金属超点阵涂层。大量的研究精力集中在氮化物/金属超点阵涂层方向。用硬的氮化物与相对延性的金属形成双层组合，可以在保持高硬度的基础上改善涂层的韧性。如 HfN/Hf，50 GPa；TiN/Ti，36.8 GPa；WN/W，34 GPA；TiN/Ni，35 GPa；TiN/$Ni_{0.4}Cr_{0.1}$，32 GPa；NbN/Mo，33 GPa；NbN/W，30 GPa 等等。严格地说，这些涂层体系中有许多不应该归属到超硬膜的范畴，因为它们的硬度没有达到 40 GPa。但是涂层韧性的改善可以提高涂层与基体的结合力，这一点对涂层的应用非常重要。

碳化物多层膜。截止到目前，对碳化物多层膜的研究并不太多。这些涂层的硬度很高，可达 55 GPa。例如 TiC/VC，52 GPa；TiC/NbC，45～55 GPa。

氧化物超点阵涂层。目前还很难找到氧化物超点阵涂层的数据。在利用直流或射频反应磁控溅射制备氧化物薄膜时，沉积速率比其他材料低，大约只有金属沉积速率的 3%。这也许是研究报道较少的原因。但是近来使用脉冲直流磁控溅射制备 Al_2O_3，ZrO_2，TiO_2 涂层的工作有了进展，沉积纯 Al_2O_3 涂层的速率能够达到金属沉积速率的 78%，比以前的射频沉积速率提高了 25 倍。可以预计氧化物超点阵涂层的研究将在不远的将来取得很大的进展。Ding 和 Daia 等人分别进行了 Al/Al_2O_3 纳米多层膜的研究。Daia 使用射频溅射方法，双层的厚度分别为 $\lambda=40$ nm（20/20），20 nm（10/10），10 nm（5/5），5 nm（2.5/2.5）和 2 nm（1/1），总厚度约为 200 nm。他们发现，Al 薄膜不论厚度为多少，均呈非晶态，Al_2O_3 为多晶。当双层厚度保持一定而改变其他条件（如基体温度）时，某些样品表现出超点阵特征，X 衍射结构中出现了超点阵峰，而其他样品没有这种特征。多层膜的硬度在 7～10 GPa 之间，低于纯 Al_2O_3 薄膜的 16 GPa，但高于 Al 非晶态薄膜的 2.5 GPa。这种超点阵纳米涂层的硬度比 Ding 文章中的硬度有所提高，后者的 Al/Al_2O_3 多层膜双层厚度为 80 nm（70/10），最大硬度只有 4.83 GPa。Al/Al_2O_3 涂层的耐磨性能通过多层化得到显著提高，双层厚度越小，耐磨性越高。其中 $\lambda=2$ nm 的多层膜相对耐磨性比纯 Al_2O_3 膜提高了 182%，而硬度却只有 Al_2O_3 膜的 50%。这个结果与陶瓷材料的耐磨性正比于其硬度的一般概念正好相反。最直观的解释是，介于 Al_2O_3 层之间的金属层，与纯 Al_2O_3 薄膜比较，更有利于阻止裂纹在材料中的扩展。

TiN/NbN 超点阵涂层。Zeng 研究了用非平衡磁控溅射方法制备 TiN/NbN 超点阵涂层，讨论了氮气分压与偏压对膜层结合力和纳米压痕硬度的影响，获得最高硬度在超点阵周期为 $\lambda=7.3$ nm、偏压为 −50 V 时的纳米压痕硬度为 48 GPa。

TiN/SiN_x 纳米多层膜。Chen 等人用双阴极非平衡反应溅射装置制备了超硬的 TiN/SiN_x 纳米多层膜。在选择双层方面独具匠心。他们认为，氮化钛（TiN）作为应用最广的氮化物，具有很好的耐磨性和热稳定性。但是 TiN 涂层多数以柱状晶形式长大，其柱状晶界往往是裂纹萌生之处，导致早期失效。所以，应该设法消除 TiN 涂层中的柱状晶，在整个涂层厚度上保持细小的等轴晶，将会显著提高 TiN 涂层的摩擦学性能。他们的思路是在 TiN 涂层的生长过程中周期性地加入不同材质的纳米层以打断其生长连续性，强迫 TiN 重新形核，生长出等轴晶。选择 SiN_x 作为第二层出于两种考虑：首先，SiN_x 在 1 100℃以下能够一直保持稳定的非晶态结构，每沉积一层 SiN_x，这种非晶态结构就强迫 TiN 重新形核，抑制了柱状晶的形成；其次，S.Veprek 等人制备的由纳米晶 TiN 和非晶态 SiN_x 组成的纳米复合涂层达到了 50 GPa 以上的硬度，涂层的抗氧化性达到了 800℃以上。所不同的是，Chen 等制备的是 TiN/SiN_x 纳米多层膜，在 TiN 层厚度保持2 nm，SiN_x 层厚度在 0.3～1.0 nm 之间可调的条件下，试验了不同偏压和不同 SiN_x 层厚度的影响。结果表明，随着偏压从 −70 V 增加到 −120 V，TiN 的晶化程度逐渐降低。当 SiN_x 层厚度增加时，涂层的硬度在 0.5 nm 处出现一个最大值，为（45 ± 5）GPa。对这种纳米多层膜的进一步分析还显示，随着 SiN_x 层厚的增加，多层膜中的内应力显著降低，从纯 TiN 涂层的 −6 GPa降低到了 SiN_x 层厚为 1 nm 时的 −2 GPa左右。

CrN/NbN 超点阵涂层。Cameron 研究小组系统研究了 CrN/NbN 超点阵涂层。他们使用直流脉冲柱状封闭场非平衡磁控溅射设备，安装两个相对的 Cr 靶和 Nb 靶。制备的 CrN/NbN 涂层的超点阵周期居于 10～45 nm 之间，一旦超点阵周期小于 10 nm，便出现 X 射线非晶态（即用 X 射线衍射法探测薄膜结构时，结果显示为非晶态）。涂层在超点阵周期为 10～12 nm 处得到硬度最大值 35 GPa，硬度与超点阵周期之间没有明显的“超点阵效应”。

WC-$Ti_{1-x}Al_xN$ 纳米复合超点阵涂层。Yoon 等人制备了 WC-$Ti_{1-x}Al_xN$ 纳米复合超点阵涂层，采用的方法是多弧离子镀。在相对的 WC 靶和 Ti 靶之间装有铝靶。基体偏压保持在 −200 V，通过调节靶电流获得涂层中各种元素的不同比例，最后得到 x = Al/（Al + Ti）= 0.35～0.57。XRD 结果确定了在涂层中存在 NaCl 类型的 $Ti_{1-x}Al_xN$ 相和 WC 相。当超点阵周期为 10 nm 时，α-W_2C 由于 $Ti_{1-x}Al_xN$ 的模板效应在 WC-$Ti_{1-x}Al_xN$ 复合涂层中转变成立方结构。而当超点阵周期等于 20 nm 时，由于模板效应的减弱，涂层中出现了 α-W_2C 相的（101）衍射峰。WC-$Ti_{1-x}Al_xN$ 的取向随着涂层中 Al 含量的变化而不同，而且似乎不容易控制，分别出现了（111），（200），（220）等三种择优取向。涂层的硬度比单层的 nc-$Ti_{1-x}Al_xN$ 有显著提高，nc-$Ti_{1-x}Al_xN$ 的硬度在 $x=0.56$ 时为 42.9 GPa，而 WC-$Ti_{1-x}Al_xN$ 纳米复合超点阵涂层的硬度达到 50 GPa。

许多研究结果证明，当调制周期在微米尺度范围内时，

多层膜的硬度按照 Hall-Petch 方程随调制周期的减小而上升，其机制为 Hall-Petch 效应。当在纳米尺度范围内时，硬度曲线出现峰值，其机制尽管有理论分析但仍需进一步阐明。此外还证明，多层结构能够改善韧性，提高耐腐蚀性和抗开裂性，并能细化晶粒。

值得注意的是，以超点阵形式存在的多层超硬涂层为超硬材料的发展及对超硬度起源的理解树立了一块里程碑。超点阵涂层的最大硬度对超点阵周期有极强的依赖性。硬度 H 对周期 λ 的这种依赖性会在工业生产中造成涂层硬度 H 的很大变化，因为用工业化设备沉积涂层时很难保证在所有工件上的超点阵涂层具有相同的厚度，特别是当工件形状复杂时更是如此。这个问题可通过单层纳米复合涂层的方法得到解决。

2　纳米复合膜

硬质保护性镀层可以大幅度提高工具表面的摩擦磨损性能。最新的研究大量集中在使镀层的硬度和耐磨性显著提高的同时，至少保持其他性能如摩擦学性能和高温性能不变。纳米复合超硬膜就是实现这个目标的有效途径。

纳米复合涂层是由两相或两相以上的固态物质组成的薄膜材料，其中至少有一相是纳米晶，其他相可以是纳米晶，也可以是非晶态。

晶体材料由晶粒组成，晶粒与晶粒之间被晶界分开。常规材料的晶粒尺寸从 100 nm 到几百微米。这就意味着位于晶粒内部的原子数量总是比位于界面区的原子数量多很多倍。这些材料的性能在很大程度上取决于晶粒的内部，因为位错在其中的运动起了决定性的作用。虽然人们不断地通过优化其成分、结构和工艺来改善这些材料的性能，但并不能期望这些常规材料的性能发生根本性的质变。

今天，晶粒尺寸为 10 nm 甚至更小的纳米晶材料展现出了全新的性能。由于晶界区域的原子数与晶内原子数相当甚至更多，这些材料的性能主要取决于晶界上的过程。在这种情况下，不再有位错，因为晶界阻止了位错的形成。一种新的变形机制，即所谓晶界滑动机制，代替了控制传统材料变形的位错运动机制。所有这些促成了纳米晶材料卓越的反传统性能。如果晶粒尺寸小于 5 nm，原子力对材料形成过程的参与就是一个不可忽略的因素，可能会形成纳米晶亚原子结构。这些机制的相互和综合作用，使纳米复合涂层的性能产生了飞跃性的变化。

2.1　沉积纳米复合涂层的方法

目前，制备纳米复合涂层的工艺主要是各种等离子体 CVD 和 PVD 以及它们的组合。①等离子体 CVD；②磁控溅射和脉冲激光沉积；③阴极弧蒸镀（CAE）和等离子体 CVD；④双离子源辅助沉积；⑤磁控溅射。以上所有方法都能够很好地进行基础研究，但是对于大规模工业化生产而言，以溅射为基础的 PVD 方法和 CAE 是最有效的。其中，大量精力投入到使用磁控溅射制备薄膜方面，因为这种工艺最方便升级为工业生产。例如使用所谓“选择性反应磁控溅射”方法显示出很强的应用前景。在这种制膜工艺中，合金中的一种元素被转化成氮化物，而另一种元素则不经反应直接参与成膜。

纳米复合薄膜通常用合金靶溅射而成。在这种情况下，很难对薄膜的化学成分做连续的调整。但是，如果用两种纯元素靶同时溅射制备双相纳米复合薄膜，即采用双磁控进行联合溅射就可以做到这一点。

纳米复合材料发展的主要任务就是控制晶粒长大。在制备薄膜过程中控制晶粒尺寸和晶体学取向的方法主要有两种，即低能离子轰击法和混合法。

1）低能离子轰击法　在低能离子轰击过程中，轰击离子向薄膜传递的能量控制了薄膜晶粒长大的机制。离子轰击是一个强烈的非平衡过程，它在原子层面上加热薄膜。所以，它被称作原子尺度加热（atomic scale heating，ASH）。离子轰击与传统加热方法有很大的不同，因为轰击离子的动能被转移到原子范围的一个极小区域，然后迅速传递到其相邻原子，也就是说，ASH 伴随着一个速度为 10^{14} K/s 的极速冷却。在成膜过程中进行离子轰击能够有效地抑制晶粒的长大，形成纳米薄膜。晶粒的尺寸和晶体学取向，可以通过轰击离子的能量和通量进行控制。这种控制薄膜结构的方法伴随着对薄膜的加热，所以在实际应用中显得不太方便。

2）混合法　混合法是在单元素基体中加入一种或者多种其他元素。由于至少有两种元素存在于薄膜中，这种方法最后形成的是合金薄膜。混合法是一种生产纳米晶薄膜的方便而高效的方法。与离子轰击法相比，形成纳米晶薄膜不需要基体偏压和加热。而且在没有被加热的基体上能够形成介稳的高温相。这也与原子尺度加热有关，因为被溅射的原子在凝聚沉积时，也有原子层面上的加热作用以及随后的极速冷却过程。

2.2　纳米复合涂层体系的分类

硬纳米复合涂层按相组成物划分，主要分为四类。

1）nc-MeN/a-氮化物：nc-TiN/a-Si_3N_4，nc-WN/a-Si_3N_4，nc-VN/a-Si_3N_4。

2）nc-MeN/nc-氮化物：如 nc-TiN/nc-BN。

3）nc-MeN/金属：nc-ZrN/Cu，nc-ZrN/Y，nc-CrN/Cu。

4）nc-MeC/a-C：nc-TiC/a-C，nc-WC/a-C。

Me-Ti，Zr，V，Nb，W，nc-为纳米晶，a-为非晶相。

在以上的分类中，所有硬纳米复合涂层都包含至少一种硬的晶态相，而第二相的情况却相当复杂。它可以是非晶态相（如 a-Si_3N_4），也可以是晶态相（如 nc-BN）。有时，第二相在纳米复合涂层中的含量非常低，只有 1%～2%（例如 nc-ZrN/Cu）。在后一种情况下，如果不用高分辨透射电镜观察，要确定第二相是晶态还是非晶态是非常困难的，因为此时从少数晶粒获得的 X 射线衍射强度已经低于探测极限。根据以上事实，纳米复合涂层的结构可以分为两大类：①晶态/非晶态纳米复合涂层；②晶态/晶态纳米复合涂层。

到目前为止，没有任何方法能够帮助人们选择元素组合，以便使薄膜具有纳米晶或者 X 射线非晶态的结构。可选用互溶性极差的两种元素，其中一种能够形成硬的氮化物，如 Cu-Cr，Zr-Y 等；也可采用过渡金属的氮化物/硼化物以及氮化物/碳化物系统。还可以通过合金的氮化物制备纳米复合涂层，其元素形成固溶体，例如 $Ti_{1-x}Al_xN$ 薄膜。但是在 x 附近，二者之间存在一个互不相溶的成分间隙，使膜的结构成为伪 X 射线非晶态。

与此同时，对 ZrCu-N 和 TiNi-N 体系的系统研究显示，超硬纳米复合涂层不仅可以由两种硬相组成，还可以由一种硬相加一种软相组成，例如 nc-ZrN/Cu。这意味着超硬纳米复合涂层的制备可以有两种模式：

第一种是纳米氮化物＋氮化物，表为 nc-MeN/MeN（a-Si_3N_4 等）；

第二种是纳米氮化物＋金属，表为 nc-MeN/M（M＝Cu，Ni，Y，Ag，Co 等）。

随膜中组分和结构的不同，两组薄膜的硬度可以从 10 GPa左右的低值连续变化到 50～70 GPa 之间的超高值。

2.3　典型的纳米复合涂层体系

1）纳米晶合金薄膜　纳米晶合金薄膜没有被包含在 2.2 节分类中，原因是它的硬度较低。合金薄膜的结构取决于向

单元素基体材料中加入的合金元素种类和多少。根据 X 射线的衍射特征，可以判断薄膜的晶粒大小。第一类薄膜的 X 光衍射线的宽度相对较窄，半高宽 FWHM≤1°，这是常规晶粒尺寸的材料；第二类薄膜的 X 光衍射线具有宽的低强度衍射峰，FWHM≥1°，它们是纳米晶或者非晶态薄膜。就二元合金来讲，现在尚很难给出一个判据来判断哪两种元素的组合会形成宽或窄的 X 射线衍射峰。但是在实际操作中，有一种解决办法可以制备纳米晶合金薄膜，这就是在沉积过程中加入氮。氮的加入能够把合金薄膜原来窄的 X 射线衍射峰变宽，也就是说氮的加入促成了合金薄膜以及它们的氮化物形成纳米晶薄膜。纳米晶薄膜的结构可通过基体偏压、基体温度和薄膜中的含氮量来调整，即靠成膜过程中的能量传递来调整。

2）以二元金属合金的氮化物为基础的纳米复合薄膜

纳米复合薄膜至少由两相组成。

试验表明在成膜过程中加入氮不足以产生各相截然分开的纳米复合薄膜。为了改变这一点，必须将基体加热，目前有 Zr-Cu-N，Zr-Ni-N，Zr-Y-N，Ti-Cu-N，Al-Cu-N，Ni-Cr-N 和 Ti-Ni-N 等体系制备出纳米复合薄膜的报道。这类纳米复合涂层属于 2.2 节所述的第二种模式，即 nc-MeN/M（M = Cu，Ni，Y，Ag，Co 等）。

在这类薄膜的生长过程中，第一相偏聚在第二相的晶界周围，形成了纳米复合结构。这种偏聚效应有效地阻止了晶粒的长大。根据现在的经验，形成这种偏聚需要一定的温度。目前还不知道是否存在一个最低温度 T_{seg}，一旦低于 T_{seg}，纳米复合膜就不再生成。最近有报道说，稀土元素，例如钇，能够大幅度降低金属薄膜的晶粒尺寸。

这些 nc-MeN/M 形式纳米复合涂层的力学性能不仅取决于金属软相的含量，也取决于形成硬相 nc-MeN 的元素含量。

图 13.9-1 显示出 Cr-Ni-N 纳米复合涂层软相 Ni 含量较高时，在 $E^* = E/(1-\nu^2)$ 较小时就能得到很高的硬度，也就是说，比值 H^3/E^{*2} 得到提高，同时意味着材料抵抗塑性变形能力的提高（关于 H^3/E^{*2} 的具体描述，见后面的第 2 节硬膜及超硬膜纳米复合涂层的力学性能）。与此相反，如果降低涂层中 Ni 的含量，塑性变形抗力就会减弱。在 Ti-Mo-N 系统中，不含有"软"元素 Ni，得到的纳米复合涂层 E^* 值较高。与 Cr-Ni-N 系统相比，Ti-Mo-N 系统的塑性变形抗力相对较低。

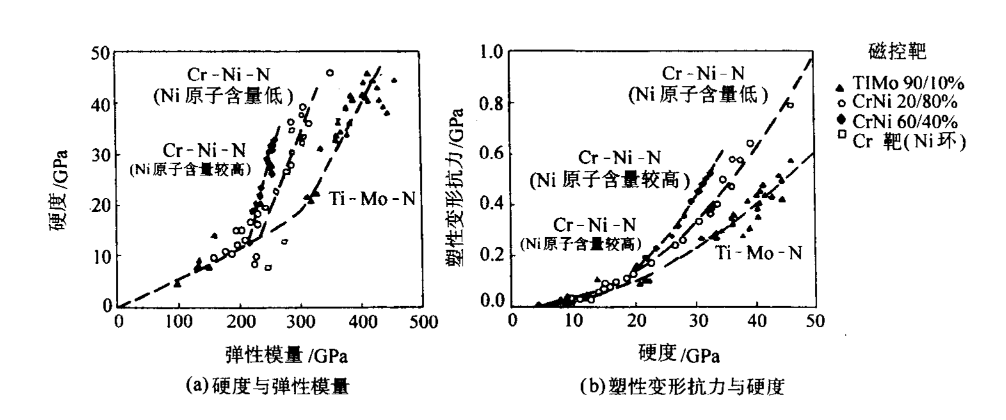
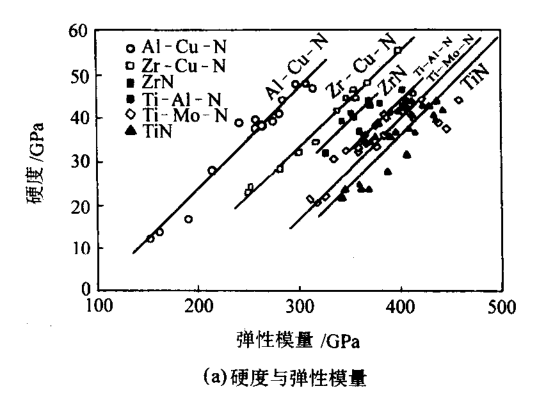


图 13.9-1 Ni 含量对 Cr-Ni-N 纳米复合涂层力学性能的影响

图 13.9-2 显示出纳米硬相（nc-MeN）形成元素不同时超硬纳米复合涂层力学性能的变化。图中 6 个元素系统薄膜均用磁控溅射制备。它们分别是 Al-Cu-N，Zr-Cu-N，Ti-Al-N，Ti-Mo-N，ZrN 和 TiN。从图中可以清楚地看出，同样硬度的薄膜可以有不同的弹性模量 $E^* = E/(1-\nu^2)$。E^* 值可以用纳米复合涂层的化学成分加以控制。具体来说，可以通过选择不同硬相形成元素和软相元素调整和控制 E^* 值。含有两种硬相的纳米复合涂层 Ti-Al-N 和 Ti-Mo-N 以及过渡族金属 Ti 和 Mo 的纳米结构氮化物（TiN，ZrN）表现出更高的弹性模量，而那些一硬一软的纳米复合涂层具有较低的弹性模量。对于这些一硬一软的涂层，E^* 值对硬相形成元素的依赖性更强。以 H^3/E^{*2} 表示的塑性变形抗力随着弹性模量 E^* 的减小而增加。为了改善涂层的塑性变形抗力，自然希望在硬度一定的条件下 E^* 值尽可能地低。



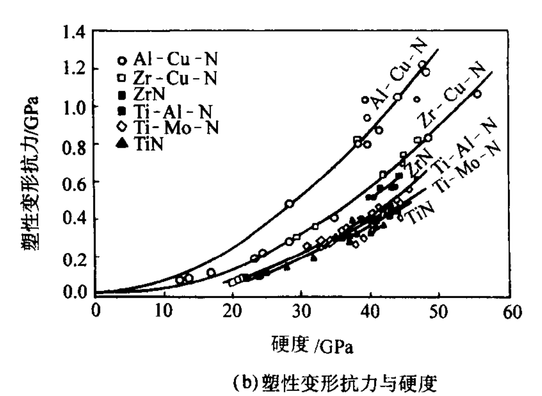


图 13.9-2 硬相形成元素含量对纳米复合涂层力学性能的影响

超硬纳米复合涂层（>40 GPa）在硬度相同的情况下可以有不同的结构。同样的硬度既可由大于10 nm的晶粒组成，也可以由小于10 nm的晶粒组成。只不过前者的X衍射峰非常正常，而后者的衍射峰宽度大、强度低。大晶粒的纳米复合涂层中，当所有硬相（nc-MeN）的晶粒均定向排列且晶粒尺寸进入最佳值范围（约为10~30 nm）时，硬度取得最大值。

大晶粒尺寸（$d>10$ nm）的超硬纳米复合涂层一般有几个吉帕的宏观应力。而小晶粒尺寸的超硬纳米复合涂层，宏观应力一般小于1 GPa。

3）超硬多元纳米复合涂层（nc-TiN/a-Si_3N_4/a-&-nc-$TiSi_2$混合膜）　追求高硬度是超硬薄膜研究的一个重要方向。1995年，S. Veprek提出了纳米晶-非晶态材料的超硬膜。他认为，在纳米晶尺寸小于10 nm时，位错增殖源不能开动，非晶态相对于位错具有镜像排斥力，可阻止位错的迁移，即使在高的应力下，位错也不能穿过非晶态晶界基体。另一方面，非晶态材料可以较好地容纳随机取向的晶粒错配，这种材料表现为脆性断裂，强度、硬度和弹性模量成比例，其强度由纳米裂纹的临界应力所确定。由此他提出了超硬膜的设计原则：①采用三元或四元化合物，化合物应该具有相当的硬度，在高温下使其发生析晶，从而达到成分调制；②采用低温沉积技术，避免异质结构在小调制周期易出现的内扩散现象，不使硬度下降；③为容纳多晶材料中自由取向晶粒错配，两种材料中各组分的晶粒尺寸必须控制在纳米范围，接近晶相稳定态的极限。按此思路制备的纳米TiN晶粒和非晶态Si_3N_4组成的纳米混合膜的硬度为55 GPa，而且这种超硬膜的热稳定性和抗氧化性能可达到800℃。

2000年S. Veprek制备的nc-TiN/a-Si_3N_4/a-&-nc-$TiSi_2$混合膜的硬度惊人地超过100 GPa。采用的方法为PACVD，用$TiCl_4$和SiH_4作为Ti和Si的源，同时通入氢气和氮气。靠调节基体温度和放电电流密度来控制和驱动具有偏聚特征的纳米结构的形成。当放电电流≥2.5 mA/cm²时，形成nc-TiN/a-Si_3N_4涂层；当放电电流<1 mA/cm²时，形成nc-TiN/a-Si_3N_4/a-&-nc-$TiSi_2$多相纳米复合涂层。用纳米压痕方法测试薄膜的硬度，当载荷为50~70 mN时，硬度为（100±20）GPa，当载荷为100 mN时，硬度是90 GPa，压痕的深度超过了膜厚的7%（膜厚度为3.5 μm），此时软衬底对硬度起到了重要作用。而纳米金刚石的硬度在载荷为30 mN和50 mN下的硬度为（103±22）GPa和（83±15）GPa，载荷增加，硬度急剧降低。

另外这种复合膜显示了高的弹性恢复和韧性。即使压痕深度4.6 μm超过了膜厚度3.5 μm，也仅在压痕坑中出现环状裂纹，而没有对角裂纹。这类混合膜还具有高的热稳定性，当尺寸小于3 nm时的再结晶温度为1 150℃，尺寸大于5 nm时的再结晶温度为850℃。

Si含量的多少和存在形态对涂层的性能有很大的影响。首先，Si的总含量从0增加到20%，TiN的晶粒尺寸呈下降趋势，从平均12 nm下降到平均5 nm。当Si含量较少时，Si在涂层中以a-Si_3N_4和a-$TiSi_2$存在，没有nc-$TiSi_2$。直到Si的总含量超过10%，nc-$TiSi_2$才在涂层中出现，其晶粒尺寸为3 nm左右，略小于TiN的晶粒尺寸。尽管涂层中Si的总含量容易得到控制，Si_3N_4和$TiSi_2$的相对比例却比较难于掌握。研究表明，Si含量增加对硬度的影响不具有单调性。Si含量在15%~20%之间时，硬度值分布在40~100 GPa之间的宽带中。对涂层进行XPS分析结果显示，在硬度值40~50 GPa左右的涂层中，Si_3N_4含量较高，$TiSi_2$含量较低。看来如何控制二者比例是nc-TiN/a-Si_3N_4/a-&-nc-$TiSi_2$工业化生产的关键问题之一。

4）四元（Ti-Al-Si-N）系超硬纳米复合涂层　硬及超硬Ti-Al-Si-N的研究起源于1993年，主要由原来磁控溅射制备的$Ti_{1-x}Al_xN$发展而来。此后，这项技术转化到其他制膜工艺，如电子束蒸镀附加离子镀、真空弧阴极蒸镀等。研究表明，在$Ti_{1-x}Al_xN$系统中，Ti∶Al比对涂层的力学性能有很大的影响。在Ti含量达到60%以前，硬度随着Ti含量单调增加；而当Ti含量超过70%以后，硬度急剧下降。这种下降与面心立方结构的$Ti_{1-x}Al_xN$（晶体结构类似于TiN）中固溶强化作用的减弱有关。如果Ti含量低于20%，会生成一种六方铅锌矿结构AlN。加入Si后，Ti-Al-Si-N涂层的硬度得到很大提高，达到30 GPa，晶粒尺寸也从单相$Ti_{1-x}Al_xN$涂层的100 nm下降到20 nm左右。通过对成分和工艺的优化，Ti-Al-Si-N涂层的晶粒尺寸进一步下降到5 nm，在850℃温度下硬度能够保持在35 GPa以上。而当纳米晶粒尺寸下降到约3 nm时，再结晶温度提高到1 000℃以上，涂层的热稳定性已经能够满足大部分切削工艺的要求。用XRD对涂层的分析证实，涂层中含有a-Si_3N_4，说明Ti-Al-Si-N代表了一种新的纳米复合涂层体系：$Ti_{1-x}Al_xN$/a-Si_3N_4。

在使用真空弧蒸镀（如图13.9-3所示）方法时，标准的基体温度是550℃，负偏压-200 V，总真空0.2 Pa。

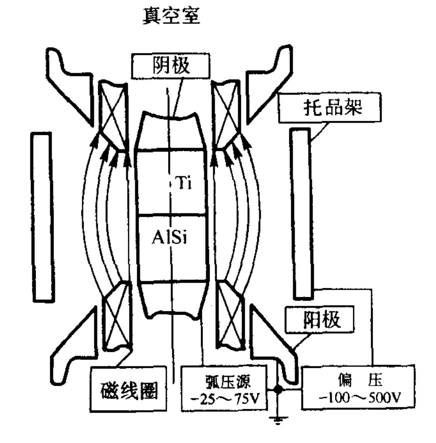


图13.9-3　真空弧蒸镀PVD装置示意图

Ti-Al-Si-N纳米复合涂层的硬度也随Ti含量而变化。Ti含量在38%~55%的较宽范围内，涂层的硬度均达到“超硬”的标准40 GPa。如果对涂层进行800℃/30 min退火，Ti含量小于60%的涂层硬度均有所提高（1~5 GPa不等），说明$Ti_{1-x}Al_xN$/a-Si_3N_4表现出一种在加热条件下的自强化功能。

纵观Ti-Al-Si-N纳米复合涂层，可以总结出它的成分范围和工艺窗口都比较宽，容易在工业生产中推广应用。例如在低于650℃的使用条件下，有很多成分的硬度能够超过40 GPa。在硬质合金刀片上沉积了Ti-Al-Si-N纳米复合涂层，只要切削温度低于650℃，Ti含量在40%~70%之间的成分范围内的涂层都表现出优异的耐磨性能；如果使用温度在800℃以上，适用的成分范围略窄，Ti含量在45%~56%之间的涂层表现出色，且工艺窗口对于工业化生产而言，也是足够宽的。因此，$Ti_{1-x}Al_xN$/a-Si_3N_4纳米复合涂层最适合在切削深度较浅的场合，例如铣刀、钻头和丝攻方面适用，切削速度的范围也很宽。在高速钢上沉积$Ti_{1-x}Al_xN$/a-Si_3N_4薄膜的工作目前尚未见到报道。

在Ti-Al-Si-N的基础上可制成Ti-Al-Si-N系统的纳米多层膜。通过交替改变Ti-Al-Si-N中的Ti含量，纳米多层膜的硬度达到45 GPa，热稳定性超过900℃。

2.4 超硬纳米复合涂层高硬度、高弹性恢复以及高断裂韧度的起源

人们一般都认为，硬材料总是脆的。例如金刚石就是一个硬而脆的典型，它经不起任何塑性应变。而超硬纳米复合涂层既具有金刚石的上限硬度，又具有很高的弹性和很明显的断裂韧性，这是一种全新的、令人惊异的奇妙性能组合。对于这种性能组合，S. Veprek 等人从纳米裂纹在这类纳米复合涂层中的形成、扩展、转折、分岔等角度试图解释其原因。

材料的理论强度约为0.1G（G为剪切模量），比实际强度大2~4个数量级。原因是材料内部存在着裂纹和能够产生宏观应力集中的微裂纹。如果一个裂纹的直径为$2a$，裂纹尖端曲率半径为ρ，在裂纹尖端处的应力集中系数是

$$\frac{\sigma_{tip}}{\sigma_{applied}}=1+2\sqrt{\frac{a}{\rho}} \qquad (13.9\text{-}1)$$

式中，σ_{tip}是裂纹尖端的最大应力，$\sigma_{applied}$是外加应力。如果微裂纹的尺寸是0.1~1 μm，裂纹尖端曲率半径约为原子间的键长，应力集中系数大约是30~100，也就是说，外加应力只要是理论强度的1%，就足以导致材料的失效。

假设 nc-TiN/a-Si_3N_4/a-&-nc-$TiSi_2$ 多相纳米复合涂层的结构如图13.9-4所示，经试验验证硬度达到最大值时 TiN 和 $TiSi_2$ 的纳米晶粒的平均尺寸分别是4~6 nm和3 nm。弹性模量的增加可以定性地用晶界内部的非内聚应变来理解，定量的理论解释将是非常复杂的。不过，观测到的弹性模量增量相对较小，不足以解释硬度成3~5倍地增长。

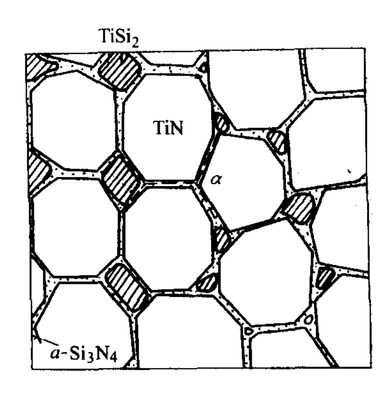


图13.9-4 nc-TiN/a-Si_3N_4/a-&-nc-$TiSi_2$ 多相纳米复合涂层的结构示意图

因为理论分析和试验结果都表明在3~6 nm的小晶体中不存在位错，类似于纳米压入的伪塑性应变以裂纹的形成和扩展等形式进行。在常规断裂力学中，平面裂纹的尖端都比较尖锐，因此应力强度因子很高。而在图13.9-4所示的纳米复合涂层中，平面裂纹的最大尺寸肯定小于纳米晶的尺寸，也就是$2a \leq 2 \sim 3$ nm。很明显，以一个键的长度（对于TiN约为0.4 nm）作为裂纹尖端的半径ρ，与裂纹的长度相比，裂纹并不很尖锐，用式（13.9-1）算出的应力强度因子只有4~6。因为式（13.9-1）只能被严格地用于连续各向同性介质，计算结果只能作为参考。不过，还可以从原子的角度进行讨论和估计。假设裂纹呈钱币状，在直径上大约有10~20个键被打破。所有处于裂纹尖端圆周上的原子键数大约是30~60个。假设外加应力均匀分布在裂纹平面上且忽略裂纹尖端前面的弹性应变（即假设应力仅仅集中在裂纹边缘的原子键上），可以估计出应力强度因子为3~5.5。实际上，裂纹尖端前面的弹性应变会进一步降低应力集中。以上的两种解释说明，纳米复合涂层中纳米裂纹的应力集中系数非常小，裂纹的萌生和扩展需要非常高的外力。

此外，裂纹的扩展方式也是一个重要因素。在纳米复合材料中，裂纹的扩展受到极大的阻碍，因为一旦裂纹的长度达到晶粒的尺寸，裂纹就不得不弯曲和分岔。注意到3~6 nm大小的纳米晶中没有位错，晶体的强度接近于理论强度，迫使裂纹只能在晶界中运动。在裂纹弯曲之后，只有垂直于弯曲裂纹平面的外应力分量$\sigma_{\perp}=\sigma\cos\alpha$才能引起裂纹进一步扩展。由于晶界越薄，纳米晶越小，角度α的平均值就越大。如果简单估算α的平均值为60°~80°，强度和硬度就将提高4~5倍。此外，裂纹的分岔在三维中进行，裂纹尖端轮廓线上的原子键数目也会增加，进一步降低了应力强度因子。

图13.9-5是硬膜（<40 GPa）和超硬膜（>40 GPa）典型的纳米压入曲线。加载曲线和卸载曲线之间包含的面积对应于塑性应变能，卸载曲线下面的面积表示弹性变形能。从图中可以看出，硬膜与超硬膜的载荷曲线有明显不同。硬膜的弹性恢复值只有不到50%，而超硬膜的弹性恢复达到80%以上。用上面的裂纹模型也能够解释高达80%~90%的弹性恢复。由于纳米裂纹频繁地转向和分岔，阻止了其扩展，在高外加应力作用下产生了许多纳米裂纹，吸收了大量的能量。在卸载过程中，裂纹能够轻易地复合并释放出吸收的能量。

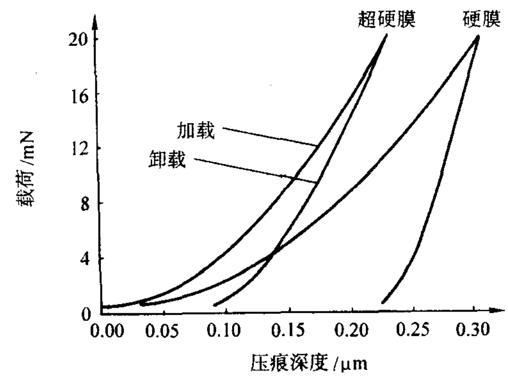


图13.9-5 Cr-Ni-N体系中硬涂层（H=12.7 GPa，E^*=273 GPa，W_e=35%，H^3/E^2=0.027 GPa）和超硬涂层（H=46 GPa，E^*=352 GPa，W_e=71%，H^3/E^2=0.78 GPa）加载/卸载曲线的比较

这里面包含了一个所谓"可逆非线性曲折"机制，如图13.9-6所示，在外力作用下，纳米晶的晶界发生"曲折"。图中结合能对键长的一阶导数是原子键弹性变形的恢复力，材料科学工作者对这个曲线并不陌生。键长$x \geq x_0$的那部分曲线称为"基本解聚曲线"。如果一个键是孤立的，当外加应力使键长x超过x_m时，键就会被打破。而当纳米晶组成了纳米结构时，即使变形界面的局部应变大大超过x_m，变形仍然是可以恢复的，因为恢复力$dE_b/dx>0$（图13.9-6a），且原子之间的相互作用依然存在（图13.9-6b）。变形量达到x_c时所对应的"曲折"弹性能是x_0和x_c之间的面积。如果与纳米晶弹性变形有关的弹性应变能始终保持小于曲折晶界上所有键的变形能，系统将继续保持稳定和可恢复状态。整个系统的"曲折"能将在卸载过程中全部恢复。因为曲折体积中的曲折能量密度与常规材料的线弹性变形能量密度相比要高出很多，在界面的一小部分上发生的曲折现象足以解释弹性恢复高达80%~90%的原因。

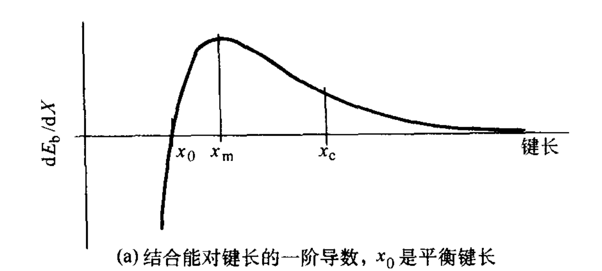
硬膜研究的另外一个方向是提高材料的韧性。A. Voevodin 超韧性薄膜采用 nc-TiC/a-C 体系，在纳米压入变形过程中表现出惊人的塑性，变形达到40%以上。

2.5 超硬纳米复合涂层的结构

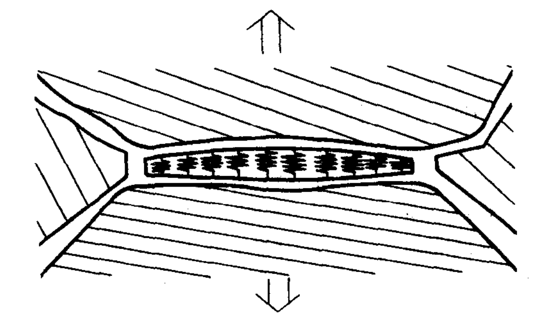
$H \geq 40$ GPa 的超硬膜只有在其结构接近"X射线非晶



态”时才能形成。这种结构对应于从晶态到非晶态的转变。影响形成 X 射线非晶态结构的主要因素包括：传递给膜的能量及传递方式，基体的温度，成膜元素的类型（相互的溶解度，形成金属间化合物的能力，化学亲和力，以及结合能），形成合金的焓值，各相在纳米复合涂层中的含量等。



(a) 结合能对键长的一阶导数，x_0 是平衡键长



(b) 纳米晶粒界面上键的变形

图 13.9-6 原子间键的结合力与纳米晶界变形模型

硬纳米复合涂层（$H < 40$ GPa）与超硬纳米复合涂层（$H \geq 40$ GPa）的结构有明显的不同。对 ZrCu-N 和 TiNi-N 体系纳米复合涂层的系统研究表明，硬膜必然出现两相随机取向晶粒的多个衍射峰，而超硬膜的纳米复合物中有一相是纳米晶，另一相是 X 射线非晶态。只有当所有晶粒都取向一致且晶粒尺寸为几十纳米的最佳值时，才能获得最大的硬度值。

2.6 硬及超硬纳米复合涂层的力学性能

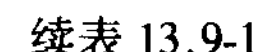
表 13.9-1 中列出了部分近年来发表的纳米复合涂层的力学性能数据。为了便于比较，一些整体材料和非晶态碳膜的数据也一同列入表中。

硬纳米复合涂层的特征不仅在于它们的硬度 H，而且还在于弹性模量 E 和弹性恢复 W_e。对于薄膜材料，要想确定这些量是非常困难的，因为它们在测试过程中随着载荷的大小不断变化。除此之外，在硬度 H 与 $E^* = E/(1-\nu^2)$，以及 H 与弹性恢复 W_e 之间似乎存在某种函数关系。涂层的高硬度只是保证耐磨性的一个参数，包覆性的保护性薄膜还需要在接触过程中有很强的抵抗塑性变形的能力。这就需要弹性模量较低，因为根据分析，当一个刚性球体被压入涂层时，能够产生塑性变形的最小载荷 P_y 与 H^3/E^{*2} 成正比。比值 H^3/E^{*2} 是衡量材料抵抗塑性变形能力的一个参数。如果硬度高，弹性模量小，材料就不容易发生塑性变形。一般来说，人们希望弹性模量较低，以便给定的载荷能够分布到更大的面积上。表 13.9-1 中给出的纳米复合涂层的比值 H^3/E^{*2} 比较分散，从 0.15 到 1.52。这种现象与薄膜制备工艺和薄膜的化学成分有直接关系。用 PACVD 或磁控辅助激光沉积与磁控溅射制备的薄膜有很大不同。

几乎所有纳米超硬膜都处于非平衡状态，大量界面和点阵缺陷的存在，使其处于高自由能状态。热激活过程必然导致内扩散和再结晶，使超硬膜的性能发生变化。尽管 TiN-NbN 和 TiN-ZrN 复合膜在 800～1 000℃是稳定的。但 TiN-NbN 和 TiN-ZrN 在室温下时效 1～2 年，硬度发生了变化。稀土元素的加入可减小晶粒尺寸，并能起到稳定尺寸的作用。超硬膜的退化对其应用将产生重要影响。如何理解这种现象和发展恰当的理论来解释，对纳米多层膜和复合膜的应用有重要的意义。

表 13.9-1 硬整体材料、硬单层膜和若干硬或超硬纳米复合膜力学性能的比较

材料		硬度 H/GPa	弹性模量 $E^* = E/(1-\nu^2)$ /GPa	弹性恢复 W_e/%	塑变抗力 H^3/E^{*2}	尺寸 d/nm
整体材料	金刚石	100	1 050		0.91	
	硼	35	470		0.19	
	蓝宝石	30	441		0.14	
非晶态薄膜	类金刚石	65	550	80～90	0.91	
	a-C	>59	>395		≈1.3	
纳米复合薄膜	nc-TiN/Si_3N_4	48	~565	—	0.34	4.5
	nc-TiN/BN	69	585	—	0.96	9
	nc-W_2N/a-Si_3N_4	51	560	—	0.42	3.5
	Ti-B-C	71	486	80.5	1.52	1
	Ti-B-N	54	≈500	—	0.63	1
	$Zr_{98}Cu_2N$	54	394	81	1.03	35
	$W_{86.7}Ni_{8.3}N_5$	55	510	—	0.64	—
	$W_{68}Si_{14}N_{18}$	45	—	—	—	—



续表 13.9-1

材料		硬度 H/GPa	弹性模量 $E^* = E/(1-\nu^2)$ /GPa	弹性恢复 W_e/%	塑变抗力 H^3/E^{*2}	尺寸 d/nm
纳米复合薄膜	nc-Mo_2C/a-（C+Mo_2N）	49	440	67	0.61	27
	$Ti_{45}Al_{55}N$	47	409	74	0.62	30
	$Ti_{60}Al_{40}N$	40	650	—	0.15	—
	ZrY-N	41	319	77	0.66	—
	CrNi-N	32	253	74	0.50	—
	$Ti_{75}Si_{25}$-N	29	256	67	0.36	—
	$Ti_{32}C_{68}$（TiC/a-C）	32	370	60	0.24	10～50

3 典型纳米硬膜的制备工艺

3.1 TiN/Si_3N_4 纳米超硬复合薄膜的沉积制备

（1）复合薄膜的沉积工艺

IBAD设备的结构示意图如图13.9-7所示。镀膜室为卧式不锈钢结构，外形尺寸 ϕ700 mm×800 mm。两个结构相同的溅射离子源Ⅰ和Ⅱ，用于溅射靶材材料以实现沉积薄膜；一个低能离子源，用于辅助轰击正在沉积的薄膜，给沉积原子提供能量；一个高能离子源，用于基体表面的清洗，离子束界面混合以及离子束动态混合。

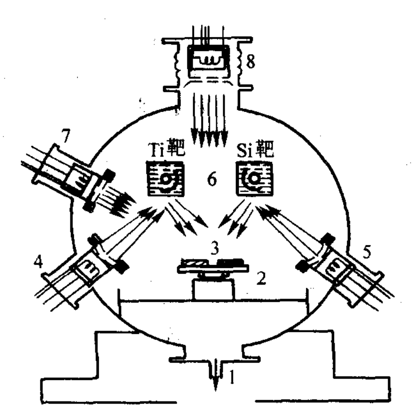


图13.9-7 IBAD设备的结构示意图

1—接真空系统；2—旋转水冷样品台；3—基体；4—溅射离子源Ⅰ；5—溅射离子源Ⅱ；6—旋转水冷靶台；7—低能离子源；8—高能离子源

根据不同测试目的，薄膜分别沉积在单晶硅片、单晶NaCl和高速钢基体上。如图13.9-7所示，在IBAD系统的两个靶台上分别安装着一块高纯Ti靶和一块高纯Si靶（纯度为99.99%），在镀膜过程中样品台保持静止。在镀膜过程中，真空室的本底真空为 2×10^{-4} Pa，工作压力优于 1.2×10^{-2} Pa。镀膜的具体过程如下。

1）溅射清洗　在镀膜之前使用高能离子对基片表面进行溅射清洗20 min，以去除基体表面的吸附物。溅射能量5 000 eV，束流8 mA。

2）界面混合　使用溅射离子源Ⅰ溅射Ti靶，溅射能量3 000 eV，束流100 mA。沉积3 min，膜厚约为5 nm。然后关闭溅射离子源停止溅射，并开启高能离子源以20 keV的能量和6 mA束流的 Ar^+ 离子束轰击样品20 min。

3）正式镀膜　同时开启两个溅射离子源以3 000 eV的能量和束流100 mA的 Ar^+ 离子束同时溅射Ti靶和Si靶。并开启低能源以 N_2 气为工作介质，使用 N_2^+ 离子束轰击正在沉积的薄膜。N_2^+ 离子束入射角为30°，束流为30 mA，轰击能量为200～1 000 eV。镀膜时间1 h，薄膜厚度为500～800 nm。

（2）TiN/Si_3N_4 复合薄膜的结构分析

图13.9-8是 TiN/Si_3N_4 复合薄膜的XPS分析的N1s分谱图，谱峰分解为A、B两个峰，A峰所对应的结合能位于396.5～396.9之间，对应的是TiN中N1s的结合能；B峰所对应的结合能位于397.9～399.2之间，对应的是 Si_3N_4 的N1s的结合能，这表明复合薄膜中合成了TiN和 Si_3N_4 化合物。

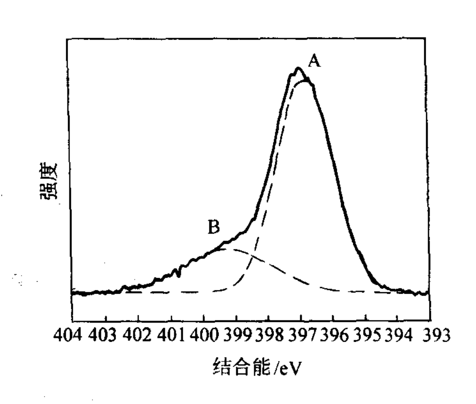


图13.9-8 TiN/Si_3N_4 薄膜XPS分析的N1s分谱图

图13.9-9是不同轰击能量下制备的 TiN/Si_3N_4 复合薄膜XRD谱图。从图中可知，2θ 为41.8°～42.9°范围对应的是取向为〈200〉的TiN，而从图中衍射峰无法确定存在 Si_3N_4 相与否。为进行验证，对复合薄膜进行HRTEM分析，图13.9-10是 TiN/Si_3N_4 复合薄膜的HRTEM照片，图中除了粒径3～5 nm的晶粒外，还可以明显地看到晶粒间存在着非晶组织。综合前面的XPS和XRD分析，可以断定图中的非晶部分为 Si_3N_4。

（3）TiN/Si_3N_4 复合薄膜的硬度与弹性模量测试

图13.9-11是 TiN/Si_3N_4 复合薄膜的硬度测试曲线。由图可知，此复合薄膜的硬度值 H = 69 GPa，弹性模量值 E = 585 GPa。表明 TiN/Si_3N_4 纳米复合薄膜具有良好的力学性能。

（4）TiN/Si_3N_4 复合薄膜的结合性能测试

薄膜与HSS基体的结合性能通过压痕实验进行评估，对Si含量为5.7%（摩尔分数）的 TiN/Si_3N_4 复合薄膜进行结合性能测试，图13.9-12给出压痕的全貌照片。由照片可看出，压痕边缘没有发现薄膜剥落现象，薄膜的结合强度等级为HF1，表明薄膜与HSS基体的结合强度良好。



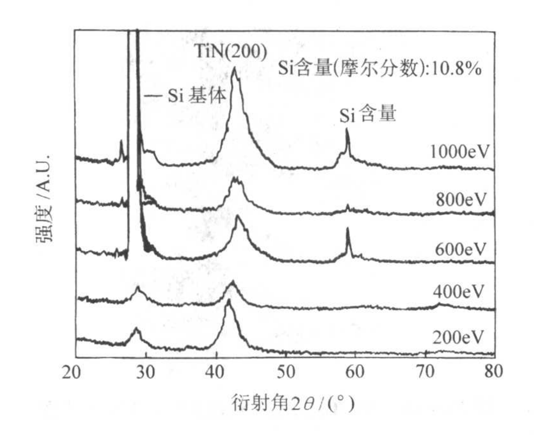


图 13.9-9　TiN/Si_3N_4 复合薄膜 XRD 谱图

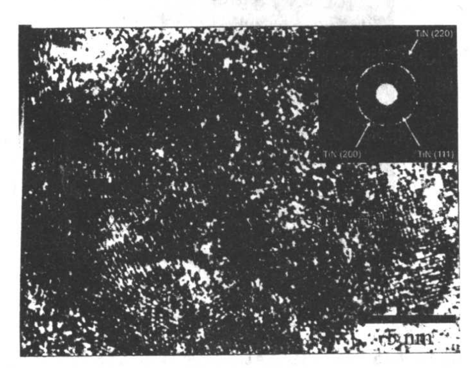


图 13.9-10　TiN/Si_3N_4 复合薄膜的 HRTEM 照片

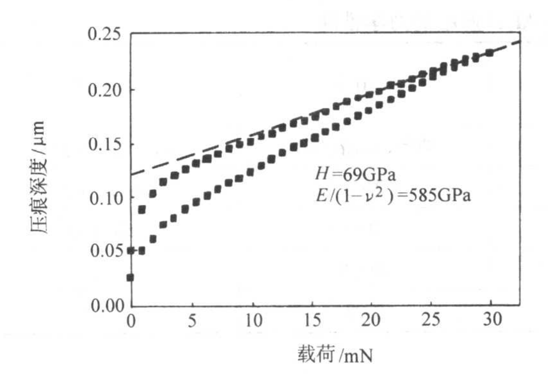


图 13.9-11　TiN/Si_3N_4 复合薄膜的纳米压入测量

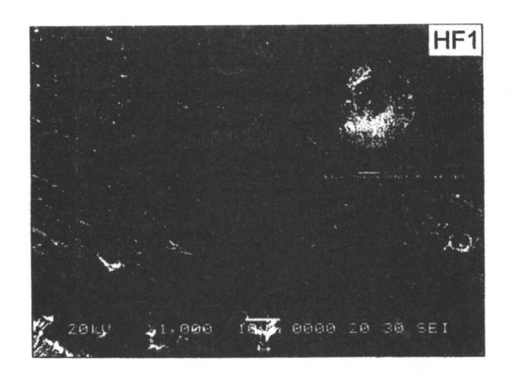


图 13.9-12　TiN/Si_3N_4 复合薄膜 Rockwell-C 压痕的全貌照片

3.2　WC-$Ti_{(1-x)}Al_xN$ 纳米超晶格薄膜的沉积制备

(1) 复合薄膜的沉积工艺

采用多弧离子镀系统来沉积制备 WC-$Ti_{(1-x)}Al_xN$ 纳米超硬复合薄膜，离子镀设备的结构示意图如图 13.9-13 所示。

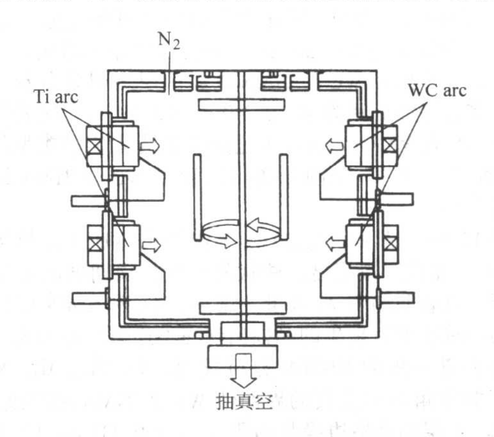


图 13.9-13　WC-$Ti_{(1-x)}Al_xN$ 复合薄膜沉积装置示意图

三根圆形 Ti 电弧阴极安置在真空室的一边内壁上，三根圆形 WC 电弧阴极安置在真空室的另一边内壁上；两根 Al 电弧阴极安置在 Ti 电弧阴极之间。WC-$Ti_{(1-x)}Al_xN$ 复合薄膜的成分改变通过调节控制 Ti、WC 和 Al 阴极的电弧功率，其中 Al 阴极的电弧功率密度的变化范围为 60 ~ 130 W/cm²。试样台由步进电动机驱动，可以自由转动，并可控制速度使薄膜沉积均匀；真空系统为由两台分子泵和一台机械泵组成的真空机组。基体采用单晶硅片，用丙酮进行超声波清洗后装入真空室内。为减小薄膜应力，正式沉积 WC-$Ti_{(1-x)}Al_xN$ 复合薄膜前，先沉积一些中间过渡层；本系统可以自主地选择不同阴极产生电弧来沉积不同的中间过渡层，如 WC、Ti、Ti-WC 等中间过渡层；同时在沉积过程中可以调节 N_2 流量，其气流量由数字式流量计控制并自动显示。沉积过程偏压保持 −200 V，沉积速率大约为 4 μm/h。镀膜时间 1 h，薄膜厚度为 3 ~ 4 μm。

(2) WC-$Ti_{(1-x)}Al_xN$ 复合薄膜的 XRD 分析

图 13.9-14 是超晶格周期为 10 nm 的 WC-$Ti_{(1-x)}Al_xN$ 纳米复合薄膜的 XRD 分析图。从图中可以看出，薄膜的微结构组织随膜中 Al 含量的变化而发生改变；当 $Ti_{(1-x)}Al_xN$ 薄膜的 x 值在 0.5 ~ 0.57 范围时，复合薄膜的生长方向为 (111)、(200)、(220) 和 (311)；当薄膜中含有较高的 Al 含量 (0.5 ~ 0.57) 时，$Ti_{(1-x)}Al_xN$ 在 (111) 和 (200) 晶向优先生长，得到了纳米晶态的 $Ti_{(1-x)}Al_xN$ 相，这时薄膜的硬度值超过了 40 GPa。

(3) WC-$Ti_{(1-x)}Al_xN$ 复合薄膜的微观组织分析

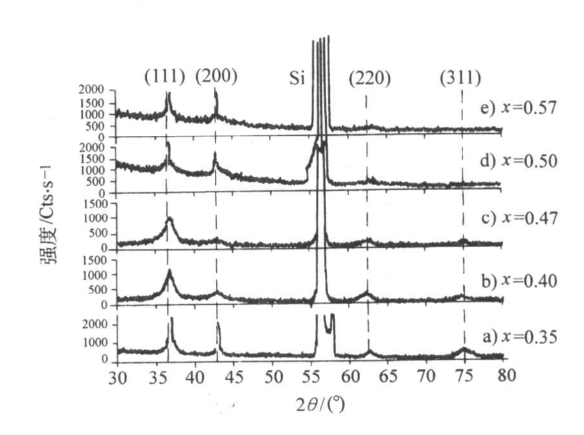


图 13.9-14　WC-$Ti_{(1-x)}Al_xN$ 纳米复合薄膜的 XRD 分析图

图 13.9-15 是 WC-$Ti_{0.65}Al_{0.35}N$ 薄膜的 XTEM 分析图，从图中可以很明显看出薄膜呈柱状晶结构，与 WC-TiN 的超晶格薄膜结构相同；TiAlN 层比 WC 层显得更明亮些，超晶格结构由侧面的大约 25～30 nm 大小的柱状晶粒组成。同时从透射电镜还看出在 WC 和 TiAlN 的界面层之间分布着连续的晶格，其边缘晶面距为 $d=0.240$ nm（2.40 Å），这表明晶态结构的 WC 在 WC-$Ti_{0.65}Al_{0.35}N$ 超晶格中是呈 NaCl 类型的，这与 TiAlN 是相同的。从图上还可以看出 WC 和 TiAlN 的界面保持连贯性。

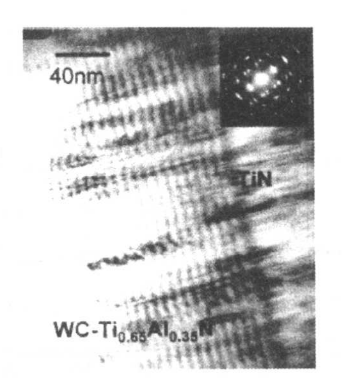


图 13.9-15 WC-$Ti_{0.65}Al_{0.35}N$ 薄膜的 XTEM 分析图

图 13.9-16 是 WC-$Ti_{0.43}Al_{0.57}N$ 薄膜的 XTEM 分析图，与图 13.9-15 相比，很明显，柱状晶的生长周期被附近新生晶核打断，这表明随着 Al 含量的增加，WC 和 TiAlN 层失去了它们的一致性而有新生的晶核出现在不连贯的界面上。通过对此样品进一步的 HRTEM 分析发现，WC-$Ti_{0.43}Al_{0.57}N$ 薄膜呈现了非等角和不连贯的界面使 WC 和 TiAlN 层厚度波动；$Ti_{0.43}Al_{0.57}N$ 层的晶格边缘晶面距 $d_{(111)}=0.232$ nm（2.32 Å），WC 层的晶格边缘晶面距 $d_{(111)}=0.245$ nm（2.45 Å）；从 $d_{(111)}$ 晶面距计算来看，不同层之间的晶格常数差别约为 5%，这在界面处的不连续晶格平面形成了纳米复合结构。同时发现 WC-$Ti_{0.43}Al_{0.57}N$ 薄膜完全呈纳米晶结构，其晶粒尺寸为 10 nm，这与超晶格周期刚好相一致。

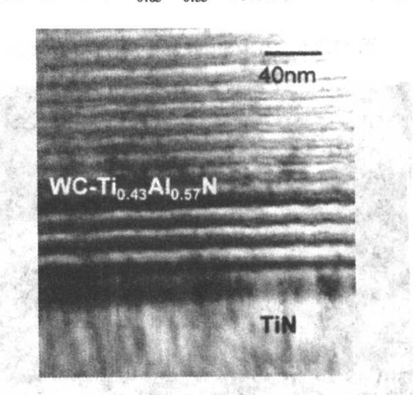


图 13.9-16 WC-$Ti_{0.43}Al_{0.57}N$ 薄膜的 XTEM 分析图

（4）WC-$Ti_{(1-x)}Al_xN$ 复合薄膜的力学性能

表 13.9-2 是不同 x 值下 WC-$Ti_{(1-x)}Al_xN$ 薄膜的力学性能列表，从表中数据可以看出，WC-$Ti_{(1-x)}Al_xN$ 薄膜的弹性模量变化范围为 420～520 GPa，WC-$Ti_{(1-x)}Al_xN$ 薄膜的硬度变化范围为 38～50 GPa。

表 13.9-2 不同 x 值下 WC-$Ti_{(1-x)}Al_xN$ 薄膜的力学性能

x = Al/（Ti + Al）/%	$x=0.28$	$x=0.35$	$x=0.50$	$x=0.57$
显微结构	超晶格点阵	超晶格点阵	纳米超晶格点阵	纳米超晶格点阵
残余应力/GPa	6.5 ± 0.5	6.4 ± 0.5	6.2 ± 0.5	6.2 ± 0.5
弹性模量 E/GPa	450 ± 10	450 ± 10	470 ± 12	520 ± 15
硬度 H/GPa	38 ± 5	37 ± 5	40 ± 5	50 ± 5
H^3/E^2	0.27	0.25	0.29	0.46

编写：张平（装甲兵工程学院）



第 10 章　金属材料的表面自身纳米化

在服役环境下，金属材料的失稳多始于表面，因此只要在材料上制备出一定厚度的纳米结构表层，即实现表面纳米化，就可以通过表面组织和性能的优化提高材料的整体性能和服役行为。表面纳米化技术和表面纳米化材料有许多独特之处：首先，表面纳米化采用常规表面处理方法（或对常规表面处理方法进行改进）即可实现，在工业上应用不存在明显的技术障碍；其次，表面纳米晶组织与基体组织之间不存在明显的界面，不会发生剥层和分离；第三，表面纳米化处理方法灵活，既适用于材料的整体，又可用于局部的表面改性；第四，表面纳米化能大幅度地加快元素在金属中扩散的动力学过程，为利用低温化学处理赋予金属零部件高性能和多功能创造了条件。由于表面纳米化既着眼于目前的科学技术水平，又面向实际工程应用，因此有可能为利用纳米技术明显地提高传统工程金属材料的性能和使用寿命提供一条切实可行的途径。

在块体粗晶材料上实现表面自身纳米化的方法有表面机械处理和非平衡热力学法。本章重点介绍由表面机械处理而导致的表面自身纳米化和混合纳米化。

1　表面自身纳米化的基本原理与制备方法

对于多晶材料，采用非平衡处理方法增加材料表面的自由能，可以使粗晶组织逐渐细化至纳米量级。这种材料的主要特征是：晶粒尺寸沿厚度方向逐渐增大；纳米结构表层与基体之间没有明显的界面；处理前后材料的外形尺寸基本不变。

由非平衡过程实现表面纳米化主要有两种方法，即表面机械（加工）处理法和非平衡热力学法。不同方法所采用的工艺和由其导致纳米化的微观机理存在着较大的差异。

1.1　表面机械处理法

在外加载荷的重复作用下，材料表面的粗晶组织经过不同方向产生的强烈塑性变形而逐渐碎化至纳米量级。这种处理方法的加载方式如图 13.10-1 所示，在一个容器中放置大量的球形弹丸，容器的上部固定样品，下部与振动发生装置相连，工作时弹丸在容器内作高速振动，并以随机的方向与样品表面发生碰撞。对于单次碰撞来说，材料表面晶粒某些达到临界分切应力的滑移系可以开动、产生位错；如果弹丸的后续碰撞方向发生变化，就会促使晶粒的其他滑移系开动（图 13.10-2）。多系滑移和多系孪生变形均有助于加快纳米化的进程，因此在设计工艺时，应尽可能地增加载荷的能量和碰撞频率，并使其以不同的方向作用在材料的表面。

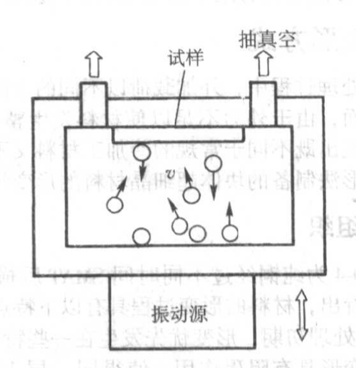


图 13.10-1　表面机械处理原理图

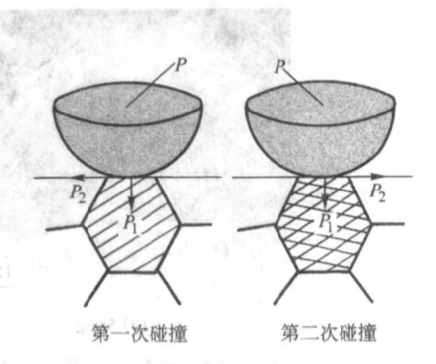
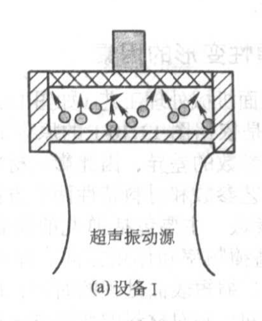


图 13.10-2　弹丸碰撞在材料表面晶粒内部引起的塑性变形

总体来说，能够使材料表面产生往复强烈塑性变形的表面机械处理技术都具有实现表面纳米化的潜力，其中比较成功的方法有表面机械研磨处理（SMAT）技术，如图 13.10-3 所示，以及一些常规的表面处理技术如喷丸、冲击和超音速颗粒轰击等，利用这些技术已分别在有色金属及其合金和钢铁材料上制备出纳米结构表层。另外，利用激光脉冲产生的冲击波也可以使材料表面发生强烈塑性变形，从而诱发晶粒细化。

不同的制备工艺和参数（如弹丸的能量和频率等）决定着纳米结构表层的厚度和纳米晶的尺寸，而在一定的温度和应力下进行表面处理则有可能加速纳米化的进程。另外，在一定的工艺条件下，材料自身的结构特征也会对微观变形方式和纳米化行为产生重要的影响。



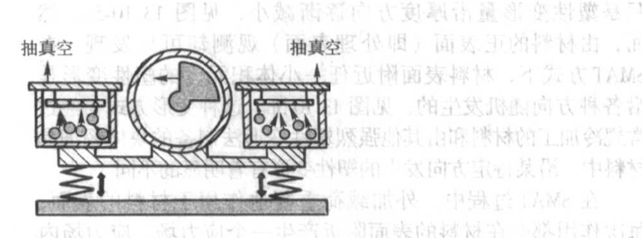


图 13.10-3　两种 SMAT 设备简图



1.2　非平衡热力学法

将材料快速加热，使材料的表面达到熔化或相变温度，再进行急剧冷却，通过动力学控制来提高形核速率并抑制晶粒长大速度，可以在材料的表面获得纳米晶组织。实现快速加热-冷却的方法主要有激光加热和电子辐射等。

2　微观变形方式

在表面处理过程中，外加载荷以不同的方向重复地作用于材料的表面，由于外力不足以使材料发生整体塑性变形，因此材料呈现出既不同于常规的冷加工材料又不同于由其他强烈塑性变形法制备的块体超细晶材料的形变组织。

2.1　形变组织

图 13.10-4 为纯铜经过不同时间 SMAT 后横截面的金相组织。可以看出，材料的形变过程具有以下特点。

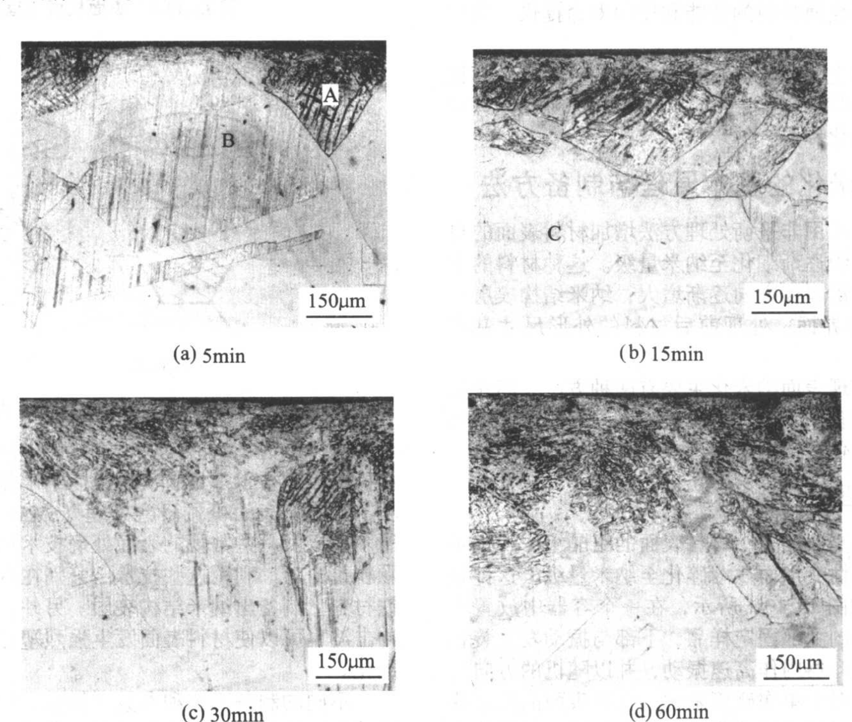
1）表面处理初期，形变优先发生在一些特殊的晶粒中，晶界对塑性变形具有阻碍作用，使得同一层上晶粒的塑性变形呈现出不均匀性，例如图 13.10-4a 中的晶粒“A”发生了强烈塑性变形，而与之毗邻的晶粒“B”的变形却不明显。

2）塑性变形由表面开始，并逐渐向深层延伸，如图 13.10-4b 中的晶粒“C”，但是由于晶粒取向的影响，深层晶粒也可能优先发生变形，因此在沿厚度的方向上，塑性变形的演变也呈现出不均匀性。

3）随着处理时间的增加，表面附近的塑性变形逐渐均匀，变形层的厚度也逐渐增大，并趋于恒定值，如图 13.10-4c 和 d。

2.2　形变机制

在其他强烈塑性变形的方式下，材料都是经过大的宏观塑性变形后才形成了超细晶组织，但对于经过 SMAT 的材料来说，横截面金相组织并未反映出大的宏观塑性变形量，例如晶界没有发生明显的相对位移（图 13.10-4），这说明材料在 SMAT 过程中的形变机制与由其他强烈塑性变形获得的超细晶材料存在着一定的差异。



(a) 5min　(b) 15min　(c) 30min　(d) 60min

图 13.10-4　工业纯铜经过不同时间 SMAT 后横截面的金相组织

图 13.10-5 为低碳钢经过 60 min SMAT 后的金相组织。由横截面组织可以看出，低碳钢表面附近区域经过塑性变形后形成了流变组织，这与常规的冷加工组织相似，不同之处只是塑性变形量沿厚度方向逐渐减小，见图 13.10-5a。然而，由材料的正表面（即处理表面）观测却可以发现，在 SMAT 方式下，材料表面附近任一小体积元内的塑性变形是沿各种方向随机发生的，见图 13.10-5b。这种变形方式与经过常规冷加工的材料和由其他强烈塑性变形法制备的块体超细晶材料中，沿某特定方向发生的塑性变形有着明显的不同。

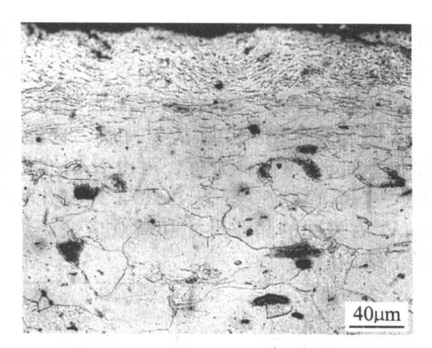
在 SMAT 过程中，外加载荷重复地作用于材料的表面，每次作用都会在材料的表面附近产生一个应力场，应力场内任何一个小体积元都会沿不同的方向产生塑性变形，见图 13.10-6a。当后续载荷作用在材料表面的不同位置时，新产生应力场内的小体积元又会沿其他的方向产生塑性变形，见图 13.10-6b。这样，尽管材料的宏观变形量很小，但是任何一个小体积元沿不同方向的微观变形量的总和却非常大，通过这种特殊的塑性变形方式，可以使材料表层附近的晶粒细化至纳米量级。

2.3　影响塑性变形的因素

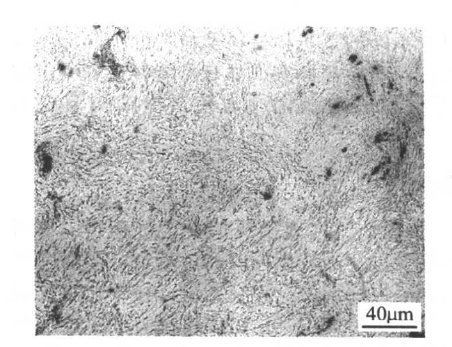
现有的表面机械处理工艺（如图 13.10-3 所示的 SMAT 设备Ⅰ和Ⅱ）都是依据图 13.10-1 的原理而设计的，设备的不同只是体现为参数的差异，因此影响材料塑性变形的因素可简单归纳为工艺参数和材料特性两个方面。

1）工艺参数　主要包括弹丸的能量（与弹丸的直径和速度有关）、碰撞频率和作用方向。弹丸能量大有助于增加变形层的厚度，缩短表面处理的时间；碰撞频率高可以缩短表面处理的时间，并对材料的变形方式产生一定的影响；而弹丸以随机的方向作用于材料的表面，则有助于材料在不同的方向产生塑性变形。



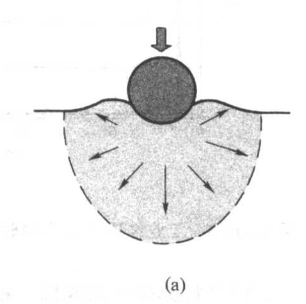


(a)横截面

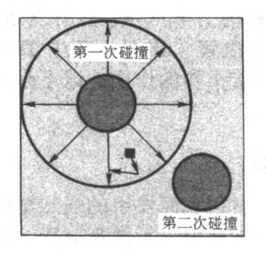


(b)处理表面

图 13.10-5　低碳钢经过 60 min SMAT 后的金相组织



(a)



(b)

图 13.10-6　弹丸碰撞在材料表面附近产生的应力场与材料表面附近小体积元的塑性变形

由此可见，增加弹丸能量和碰撞频率并使其以随机的方向作用于材料的表面，均有助于材料的塑性变形。但对于不同的表面机械处理工艺来说，目前还很难使上述参数同时达到理想的状态，例如设备Ⅰ的碰撞频率较大（最高可达 20 kHz），但弹丸的直径却较小（≈3 mm）；而设备Ⅱ的碰撞频率较小（≈50 Hz），但弹丸的直径却较大（≈10 mm）。因此，设备Ⅰ的处理时间一般较短，变形层厚度也较小；而设备Ⅱ的处理时间较长，但变形层却较厚。随着制备工艺的不断发展，工艺参数有可能趋近更加理想的配置。

2）材料特性　主要涉及材料的层错能、结构和取向。在材料的内部，塑性变形有位错滑移和机械孪生两种方式，究竟采取哪种变形方式取决于材料的层错能，因此具有不同层错能材料的形变方式和形变组织存在着一定的差异。具有高层错能材料（如低碳钢）的塑性变形一般通过位错运动，见图 13.10-5；而具有低层错能的材料则为机械孪生，见图 13.10-7；对于层错能介于二者之间的材料，位错滑移和机械孪生两种方式均有可能发生。材料的结构决定着滑移系的数目，在体心立方结构的材料中，有 48 组滑移系，形变过程中很容易在不同的方向上产生多滑移和交滑移，因此体心立方结构的材料往往会形成流线形组织；而在面心立方结构的材料中，一般只有 12 组滑移系，不同｛111｝面上的滑移易形成网格状组织。

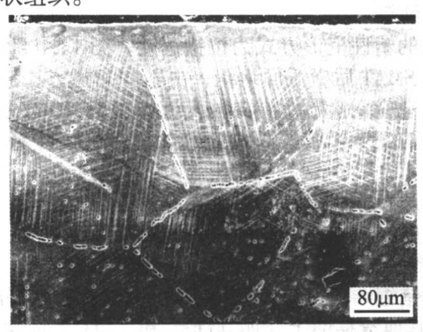


图 13.10-7　AISI304 不锈钢经过 15 min SMAT 后横截面的金相组织

在多晶材料中，晶粒取向对组织的均匀性有着一定的影响。在外加载荷的作用下，不同取向晶粒可开动滑移系的数目不同，例如在正压力的作用下，fcc 结构金属以｛001｝晶面平行于材料表面的晶粒有 8 组可同时开动的滑移系，而以任意｛hkl｝（h、k、l 彼此不同）晶面平行于材料表面的晶粒只有 1 组可开动的滑移系。这样，即使在相同的条件下，不同取向晶粒产生位错或孪晶的数量和方向也会存在显著的差异。由于材料中晶粒碎化是反复塑性变形的结果，变形行为的不同会直接导致形变组织和演变进程的差异，因此各种材料经过表面机械处理后的组织都表现出一定程度的不均匀性。

对于给定的工艺和材料，材料变形层的厚度存在着一个极限值。图 13.10-8 为低碳钢变形层厚度随 SMAT 时间的变化。可以看出，表面处理初期，变形层厚度随处理时间的增加而呈线性增大，之后增加的幅度逐渐减小，最后趋于恒定。变形层厚度未能无限增加，主要与外加载荷的影响范围有关，当工艺和材料均已确定时，弹丸碰撞在材料表面附近产生应力场的深度也随之确定，这个深度决定了变形层厚度的极限值。因此，增加表面机械处理的时间只能增加应力场波及范围内的塑性变形量，而不会使塑性变形和纳米化进程在沿厚度的方向上无限地延伸。

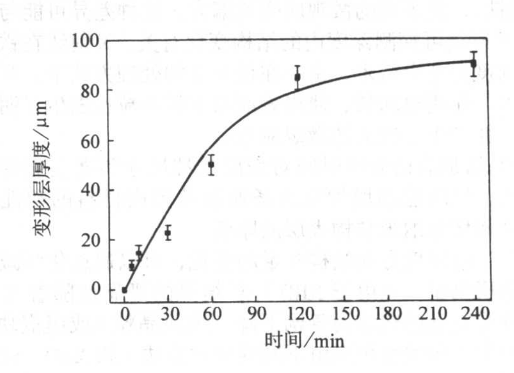


图 13.10-8　低碳钢变形层厚度随 SMAT 时间的变化

由此可见，对于不同的工艺和材料及材料的不同深度或不同取向的晶粒来说，塑性变形方式都有可能存在着一定的差别，从而影响着材料的纳米化行为和组织结构演变的进程。

3 组织结构特征

由图 13.10-4 可以看出，在表面机械处理过程中，材料的表面首先发生塑性变形，随着处理时间的增加，塑性变形量逐渐增大，并向深层发展。由于材料内部晶粒细化主要取决于塑性变形量，因此材料的组织在沿厚度的方向上呈现出梯度分布。这种梯度分布的组织实际上反映了材料在多方向外加载荷重复作用下组织演变的进程，通过横截面显微组织的分析，可以探索出表面纳米化的机理。

除了金相观测外，组织结构分析一般采用 X 射线（XRD）、透射电镜（TEM）和扫描电镜（SEM），其中 TEM 观测在研究显微组织的演变中发挥着重要的作用。以下是几种典型材料的研究结果。

3.1 表面纳米化的结构特征

在外加载荷的往复作用下，材料表面发生的强烈塑性变形在细化晶粒的同时，也在材料内部引入了微观应变，纳米量级的晶粒尺寸和微观应变会使 X 射线衍射线形发生宽化。图 13.10-9 为工业纯铜在 SMAT 前后表面的 X 射线衍射谱，与原始样品相比，SMAT 后样品表面的 X 射线衍射线形都发生了明显的宽化。扣除衍射背底，并经过仪器宽化修正后，根据 Scherrer-Wilson 方程，可由 X 射线衍射线宽度计算出晶粒尺寸和微观应变。表 13.10-1 列出几种典型金属材料经过 SMAT 后表面的晶粒尺寸和微观应变。经过对比分析可得出以下结论。

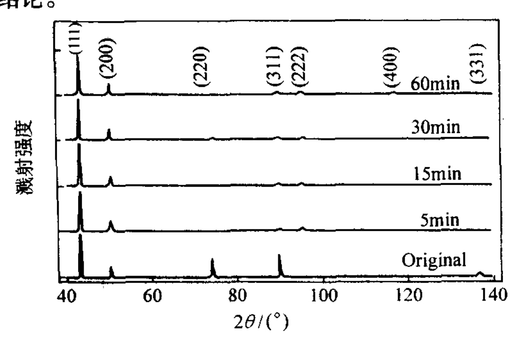


图 13.10-9 工业纯铜经过不同时间 SMAT 后表面的 X 射线衍射谱

表 13.10-1 几种典型金属材料经过不同工艺处理后，由 XRD 计算得出的表面晶粒尺寸和微观应变

设备	材料	参数				
设备Ⅰ	316L不锈钢	处理时间/s	30	90	270	810
		晶粒尺寸/nm	20 ± 4	15 ± 4	17 ± 3	17 ± 4
		微观应变/%	0.231 ± 0.004	0.235 ± 0.003	0.182 ± 0.004	0.238 ± 0.002
	低碳钢	处理时间/s	60	180	450	1 000
		晶粒尺寸/nm	35 ± 3	34 ± 3	28 ± 4	30 ± 3
		微观应变/%	0.037 ± 0.001	0.039 ± 0.002	0.038 ± 0.002	0.028 ± 0.002
	纯铁	处理时间/s	50	150	450	1 250
		晶粒尺寸/nm	25 ± 3	30 ± 3	28 ± 4	37 ± 3
		微观应变/%	0.051 ± 0.004	0.050 ± 0.003	0.035 ± 0.004	0.083 ± 0.002
设备Ⅱ	低碳钢	处理时间/min	30	60	90	180
		晶粒尺寸/nm	33 ± 3	28 ± 3	23 ± 2	27 ± 3
		微观应变/%	0.009 ± 0.002	0.086 ± 0.003	0.068 ± 0.004	0.098 ± 0.003
	纯铁	处理时间/min	15	30		60
		晶粒尺寸/nm	21 ± 3	12 ± 2		11 ± 2
		微观应变/%	0.155 ± 0.005	0.200 ± 0.010		0.120 ± 0.010

1）采用不同的 SMAT 工艺，不同材料表面的晶粒尺寸都可以细化至纳米量级，其中设备Ⅰ所需的处理时间较短，而设备Ⅱ所需的时间较长，这种处理时间的差异主要与系统的振动频率有关。

2）对于同样的材料来说，经过设备Ⅱ处理后，表面的晶粒尺寸或与设备Ⅰ处理的样品相同（如低碳钢）或略小些（如纯铁），但表面的微观应变均偏大。这种差异可能与表面之下 X 射线可探测深度内的结构变化有关。X 射线在铁中的穿透深度为几个微米，由于在设备Ⅱ的处理方式下，弹丸的能量大、作用时间长，使得表面以下的晶粒也发生了明显的碎化，并产生了较大的微观应变。

3）增加表面处理时间对表层晶粒尺寸和微观应变的影响不大，但却能够增加应力场波及范围内材料的塑性变形量，从而增加纳米结构表层的厚度。

对于沿厚度方向结构参量的变化，可以通过化学减薄法进行分层测量。但由于 XRD 计算结果的可靠性随着 X 射线衍射线形宽度的减小而急剧下降，因此晶粒（或镶嵌块）尺寸沿厚度方向的变化多由不同的测试方法（如 XRD、SEM 和 TEM）得出。

3.2 表面纳米化的组织演变

材料的组织演变与塑性变形方式密切相关，而决定材料变形方式的主要因素是层错能，以下分别以具有高、低、中层错能的纯铁、AISI304 不锈钢和纯铜（层错能分别为 200、16.8、78 mJ/m^2）为例，由横截面的组织观测来揭示表面纳米化组织的演变过程。

（1）纯铁

纯铁的塑性变形方式为位错运动，图 13.10-10 为纯铁经过 60 min SMAT 后横截面组织，由不同测试方法获得的晶粒尺寸和微观应变沿厚度方向的变化如图 13.10-11 所示。处理表面附近的变形区域可以划分如下：纳米晶层（0 ~ 15 μm）、亚微晶层（15 ~ 40 μm）、微晶层（40 ~ 60 μm）和存在塑性变形的过渡层（60 ~ 110 μm）。

沿厚度方向出现的不同组织与应变大小有关，在靠近基体应变较低的过渡层（60 ~ 80 μm）形成了位错线、高密度位错墙和位错缠结等三种典型组织。位错线均匀地分布在铁的 {110} 或其他滑移面上（如 $\{11\bar{2}\}$ 和 {123}，取决于晶粒取向），其密度随着深度的减小而增大。位错墙则均匀地并近于



平行地沿 {110} 面分布，彼此之间存在着较小的取向差，不同晶粒内位错墙的间距在几个微米的范围内变化（取决于晶粒取向），位错墙的形成主要是因为位错增殖到一定程度后发生了重排，以降低能量组态。与此同时，在这个区域内也存在着 {112} 面上的位错线与 {110} 面上的位错墙交割，及不同滑移面上位错墙的彼此交割。除此之外，在一些晶粒中产生了分布不均的位错缠结，其中某些区域的位错密度很高，形成缠结的位错呈随机分布，难以分辨出优先的滑移方向。

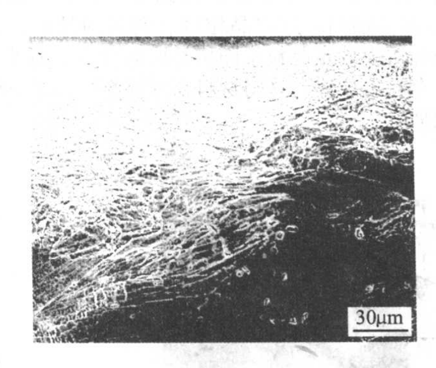


图 13.10-10　纯铁经过 60 min SMAT 后的横截面组织

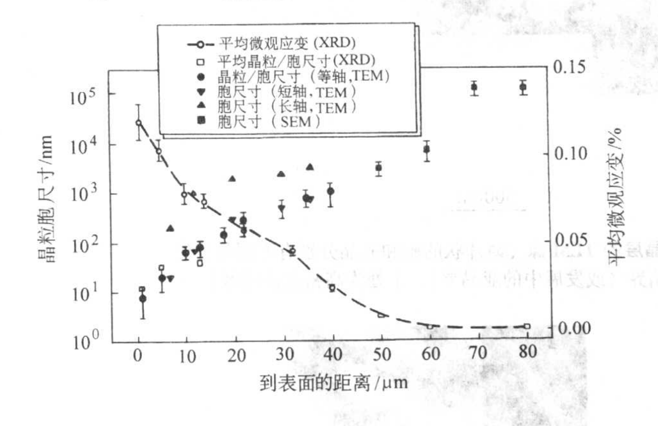
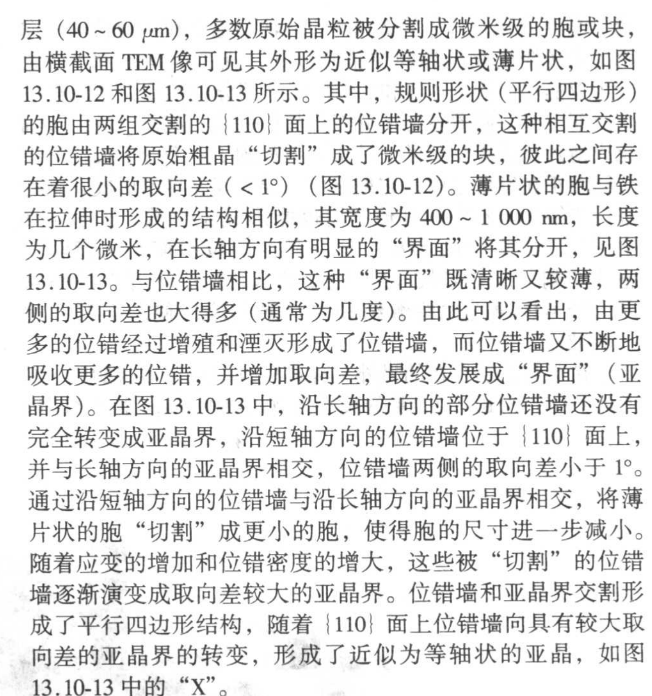


图 13.10-11　纯铁经过 60 min SMAT 后晶粒尺寸和微观应变沿厚度方向的变化

随着深度的减小，应变量和应变速率开始增大，在微晶



层（40 ~ 60 μm），多数原始晶粒被分割成微米级的胞或块，由横截面 TEM 像可见其外形为近似等轴状或薄片状，如图 13.10-12 和图 13.10-13 所示。其中，规则形状（平行四边形）的胞由两组交割的 {110} 面上的位错墙分开，这种相互交割的位错墙将原始粗晶"切割"成了微米级的块，彼此之间存在着很小的取向差（< 1°）（图 13.10-12）。薄片状的胞与铁在拉伸时形成的结构相似，其宽度为 400 ~ 1 000 nm，长度为几个微米，在长轴方向有明显的"界面"将其分开，见图 13.10-13。与位错墙相比，这种"界面"既清晰又较薄，两侧的取向差也大得多（通常为几度）。由此可以看出，由更多的位错经过增殖和湮灭形成了位错墙，而位错墙又不断地吸收更多的位错，并增加取向差，最终发展成"界面"（亚晶界）。在图 13.10-13 中，沿长轴方向的部分位错墙还没有完全转变成亚晶界，沿短轴方向的位错墙位于 {110} 面上，并与长轴方向的亚晶界相交，位错墙两侧的取向差小于 1°。通过沿短轴方向的位错墙与沿长轴方向的亚晶界相交，将薄片状的胞"切割"成更小的胞，使得胞的尺寸进一步减小。随着应变的增加和位错密度的增大，这些被"切割"的位错墙逐渐演变成取向差较大的亚晶界。位错墙和亚晶界交割形成了平行四边形结构，随着 {110} 面上位错墙向具有较大取向差的亚晶界的转变，形成了近似为等轴状的亚晶，如图 13.10-13 中的"X"。

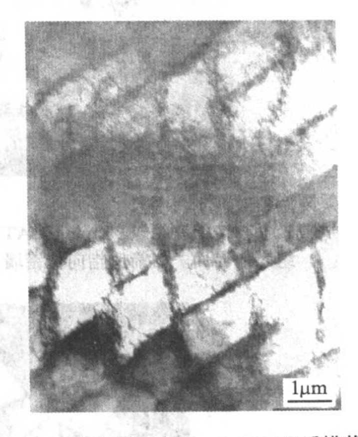
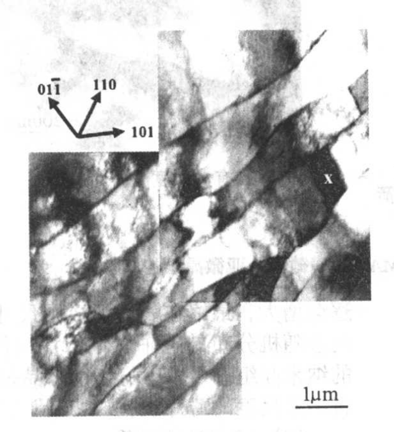


图 13.10-12　纯铁经过 60 min SMAT 后横截面约 40 ~ 60 μm 深度的 TEM 像（两组 {110} 面上的位错墙将原始晶粒"切割"平行四边形的胞）



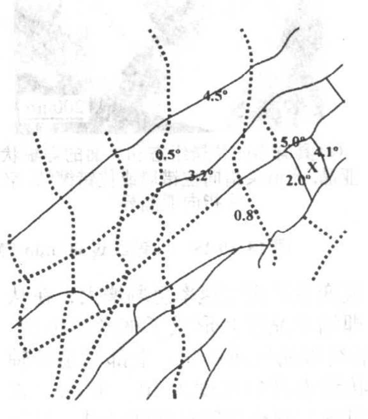


图 13.10-13　纯铁经过 60 min SMAT 后横截面约 40 ~ 60 μm 深度的 TEM 像
〔薄片状结构由位错墙（虚线）和亚晶界（实线）分成亚微米尺度的胞，胞两侧的取向差以数字标明〕

随着靠近表面应变的进一步增大，位错墙和亚晶界的数量增加，彼此之间的交割也更加频繁，形成了更小的胞。在亚微晶层（15 ~ 40 μm），显微组织为薄片状的胞和亚晶（图 13.10-14），沿长轴方向的尺寸为 1 至几个微米，而在短轴方向只有 200 ~ 400 nm，明显小于图 13.10-13 中薄片状组织的尺寸。与图 13.10-13 中组织相似，亚微米尺度的胞由位错墙

或亚晶界分开，其中胞2和3的短轴及胞2和4的长轴方向由尚未转变成亚晶界的位错墙分开，胞3/4、4/5和5/6之间为亚晶界，而胞4/5和5/6之间的部分位错墙尚未完全发育成亚晶界。随着位错墙和亚晶界的发展，胞可以进一步细化成薄片状或等轴状的亚结构，例如胞1中平行于长轴的新位错墙正在发展之中，它最终可以导致亚晶界的形成和胞的进一步细化。胞中的其他方向也能形成位错墙，例如胞6中形成了垂直于胞5/6长轴亚晶界的位错墙，它能够将胞"切割"成更多长/厚比更小的胞，而胞中存在的高密度位错可以通过位错缠结和亚晶界的演变使胞的尺寸进一步减小。

在亚微晶层存在的另外一种典型组织是等轴状的胞（或亚晶）（图13.10-15），胞的尺寸为200～500 nm，彼此之间可测出小的取向差。与薄片状的胞相似，等轴状胞之间也是由位错墙、位错缠结或亚晶界分开，其中亚晶界并没有特殊的取向。由此可以推测，亚晶界是由没有择优取向的高密度位错缠结演变而来，在图13.10-15a中，较宽的位错缠结"带"（如实箭头所指）似乎也演变成了新的亚晶界。在一些胞中，可以看到由高密度位错形成的衬度，随着应变的增加，这些位错的发展可以进一步导致胞的细化。最终，亚晶界通过位错的积累而转变成大角度晶界，同时晶粒的取向也将呈随机分布。图13.10-15b显示出距表面约28 μm深度的、尺寸约为300 nm的等轴晶。这些晶粒具有明显的晶界，由选区电子衍射花样可以确定晶粒呈随机的取向分布。另外，在晶粒的内部仍存在着位错，这与材料在强烈塑性变形下形成的典型组织相似。

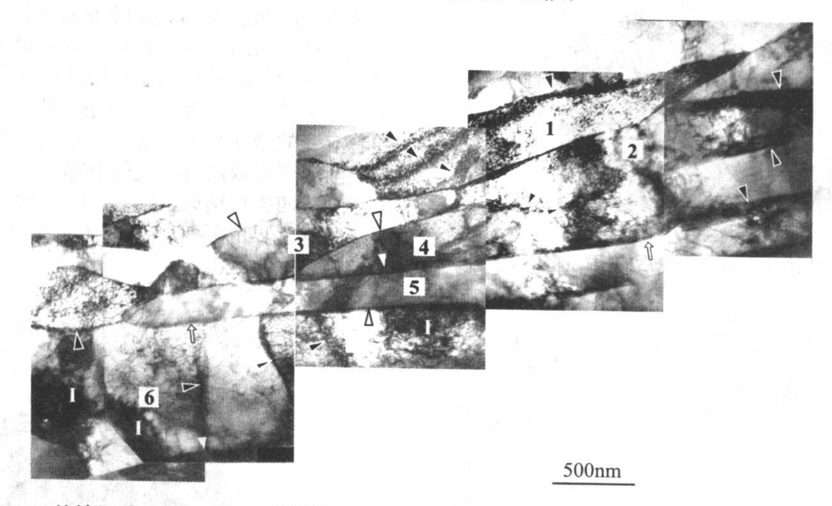
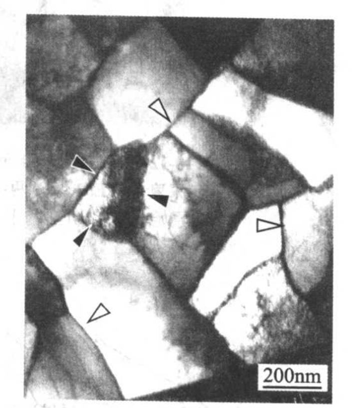
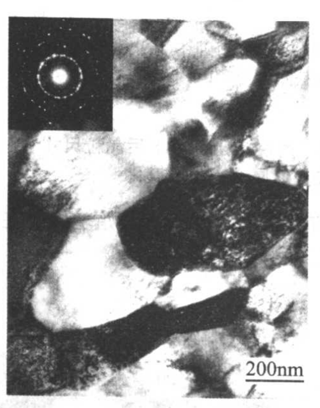


图13.10-14　纯铁经过60 min SMAT后横截面上亚微晶层的TEM像〔薄片状的胞和亚晶分别有不同的位错组态或界面。实箭头指向位错墙，空箭头指向亚晶界（或发展中的亚晶界），Ⅰ处为高密度位错区〕



(a)具有不同位错组态和界面的等轴状亚晶，实箭头指向位错墙或位错缠结，空箭头指向亚晶界



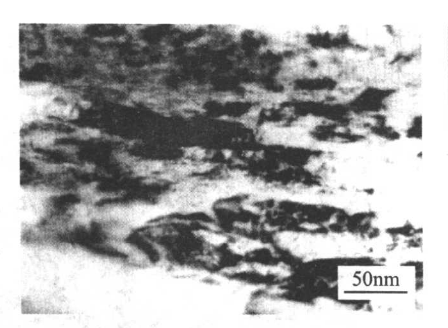
(b)具有大角度晶界的等轴晶

图13.10-15　纯铁经过60 min SMAT后横截面上亚微晶层的TEM像

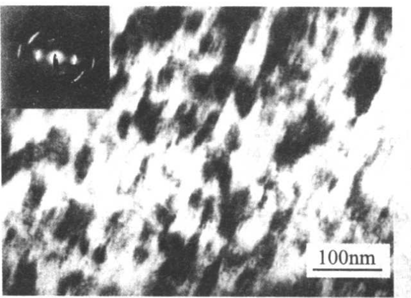
在材料的处理表面，应变量和应变速率急剧增大，在从表面到约15 μm的深度（即纳米晶层）形成了纳米晶组织，其下部（即临近亚微层）的纳米晶呈薄片状，上部则呈等轴状，见图13.10-16。薄片状纳米晶的宽度为10～50 nm，长度为50～100 nm，其内部可观察到小的等轴状纳米晶，见图13.10-16a。上部等轴状纳米晶约为30 nm，由选区电子衍射花样可知纳米晶之间具有小的取向差，见图13.10-16b。与亚微晶层相同，等轴状纳米晶显然也是通过位错积累和亚晶界的演变，使得纳米尺度的薄片状晶粒（或胞）继续细化而形成的。随着应变的进一步增加，相邻纳米晶之间的取向差逐渐增大，最终在表面形成了尺寸为10～20 nm、晶体学取向呈随机分布的等轴状纳米晶（图13.10-17）。从平行排列的纳米晶组态可以确定，纳米晶是通过短轴方向晶界的演变将纳米尺度的薄片状胞"切割"而形成的。

（2）AISI304不锈钢

AISI304不锈钢的变形方式为机械孪生，经过SMAT后，由横截面可观测到典型的形变孪晶组织（图13.10-17）。变形层的厚度约为300 μm，塑性变形量沿厚度方向逐渐减小，由表面到约30 μm的深度，发生了强烈塑性变形；在距表面30～300 μm的范围内，形变组织由多方向相互交叉重叠的孪



(a) 薄片状纳米晶



(b) 具有小取向差的等轴状纳米晶

图 13.10-16　纯铁经过 60 min SMAT 后横截面纳米晶层的 TEM 像

晶（即多系孪晶）逐渐过渡为单系孪晶，孪晶间距也逐渐变宽。另外，在同一层上，不同原始晶粒中的孪晶间距也存在着一定的差异，这主要是晶粒取向影响的结果。

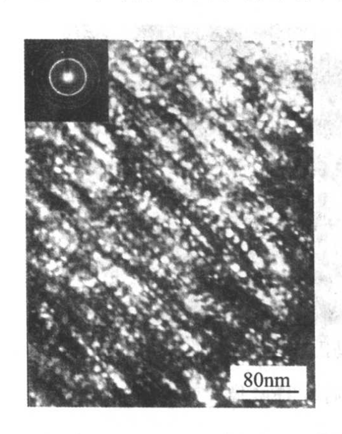


图 13.10-17　纯铁经过 60 min SMAT 后表面的 TEM 像

图 13.10-18 为 SMAT 前后 AISI304 不锈钢表层的 XRD 结果。退火态的原始组织为单相奥氏体，经过 5 min 的 SMAT 后，样品的表面主要是马氏体相，奥氏体相的含量很少，表明样品在处理过程中发生了应变诱导马氏体相变。经过 15 min的 SMAT 后，样品表面的奥氏体相完全消失，形成了单一的马氏体相。另外，所有经过 SMAT 样品的 Bragg 衍射峰均发生了明显的宽化，扣除仪器宽化效应后，由物理宽化可以计算出晶粒尺寸和微观应变，样品表面晶粒尺寸随处理时间的变化列于表 13.10-2。可以看出，经过 5 min 的 SMAT 后，表层形成了纳米量级（22 nm）的马氏体晶粒，随着处理时间的增加，晶粒尺寸逐渐减小，至 30 min 时达到了稳定尺寸（5 nm）。与表 13.10-1 比较可以发现，通过相变形成的马氏体相纳米晶的尺寸略小于单相纳米晶。

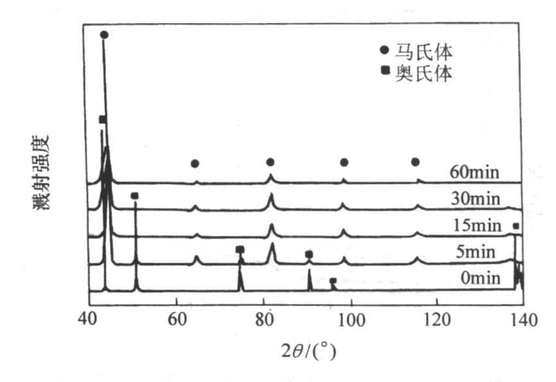


图 13.10-18　AISI304 不锈钢在 SMAT 前后表层的 X 射线衍射谱

表 13.10-2　AISI304 不锈钢经过 SMAT 后由 XRD 计算的表面晶粒尺寸

处理时间/min	5	15	30	60
晶粒尺寸/nm	22 ± 2	10 ± 1	5 ± 1	5 ± 1

与纯铁相似，在 AISI304 不锈钢的厚度方向上，不同的应变量和应变速率也对应着不同的组织。以经过 15 min SMAT 样品为例，在应变较小的距离样品表面约 300 μm 的深度（即临近无应变基体的区域），显微组织为含有平面型位错列和堆垛层错的奥氏体相，两个方向的位错列以约 70.5°的夹角（相应于｛111｝晶面间夹角）相交形成位错网格［图 13.10-19a)］。这种位错组态与高层错能面心立方金属中形成的位错胞组织有着明显的不同，两者之间的差异主要是层错能不同所致。AISI304 不锈钢的层错能很低，当处理样品深层应变较小时，位错首先在｛111｝面上滑移，由于低层错能限制了位错的交滑移，因此不同的位错只能在各自的滑移面上运动，并相互交割形成网格结构。

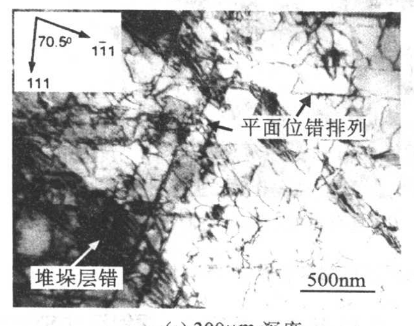
随着应变量和应变速率的增加，在距表面 150 μm 的深度，孪生变形取代位错滑移而成为主要变形方式，不同孪晶系相互交割将晶粒分割成尺寸为亚微米至微米级的四边形块，这些四边形块以孪晶界为界面，见图 13.10-20b。选取图中界面处（黑白环标记）作选区电子衍射，得到了典型的奥氏体孪晶衍射谱，经磁转角修正后，发现孪晶界垂直于 <111> 方向。

在距表面约 100 μm 的深度，孪晶密度逐渐增大，不同孪晶系相互交割形成的四边形块多为亚微米级，且衬度反差较大［图 13.10-20a］。选取图中低衬度的四边形块（黑白环标记）作选区电子衍射，得到了马氏体相的衍射谱，说明显微组织已含有马氏体相。再以马氏体相的衍射斑作暗场像，结果如图 13.10-20b 所示。在变形孪晶相互交割的地方形成了亚微米甚至纳米尺度的马氏体，从其规则的界面可以看出相互交叉孪晶的痕迹。马氏体相的尺寸取决于相互交叉孪晶的大小，孪晶尺寸越小，得到的马氏体尺寸就越小。

随着应变量和应变速率的继续增加，在距表面约 40 μm 的深度，显微组织仍然保持孪晶的层片状特征，但与约 100 μm深度的组织相比，由孪晶交割形成的小体积元的尺寸已明显减小（几十至几百纳米），见图 13.10-21a。另外，由于形变孪晶重复交割，其界面变得更加不规则，在某些区域（如"A"处），最初孪晶交割的特征已消失，形成了等轴状纳米晶。这种组织的选区电子衍射谱为衬度相近的双相衍射斑，表明在形变孪晶重复交割的作用下，形成了奥氏体与马氏体双相共存的组织，从拉长的衍射斑可以确定晶粒之间存在一定的取向差。

对于以形变孪晶为主要变形方式的材料而言，高应变速率有利于产生形变孪晶，而大的应变量则有助于增加孪晶的

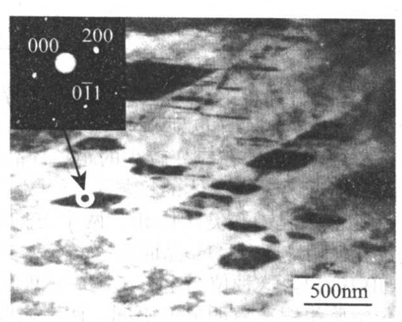
密度。在样品的处理表面附近，应变量和应变速率均急剧增大。由于孪晶密度增大（亦即孪晶厚度减小）和多方向孪晶的交割更加频繁，最终形成了等轴状的纳米晶，其平均晶粒尺寸约为 11 nm，选区电子衍射谱表明纳米晶主要为马氏体相，由比较均匀的衍射环可以确定纳米晶具有近于随机的取向分布，见图 13.10-21b。



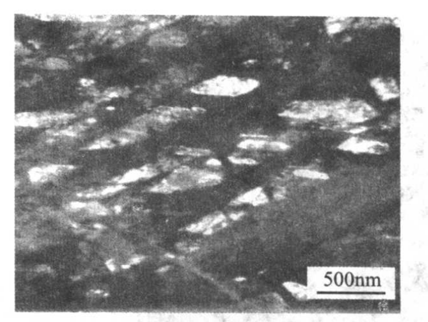
(a) 300μm 深度

(b) 150μm 深度

图 13.10-19　AISI304 不锈钢经过 15 min 的 SMAT 后 TEM 的像

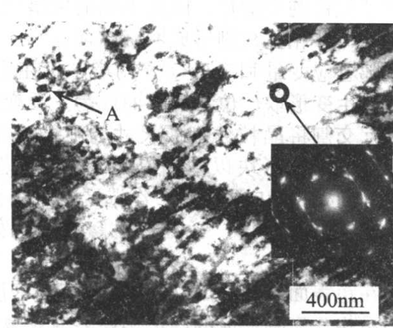


(a) 100 μm 深度的明场像

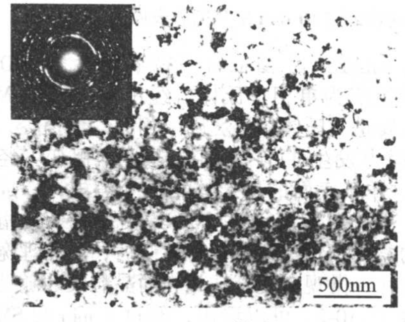


(b) 由马氏体衍射获得的暗场像

图 13.10-20　AISI304 不锈钢经过 15 min SMAT 后的 TEM 像



(a) 40μm深度



(b) 10μm 深度

图 13.10-21　AISI304 不锈钢经过 15 min SMAT 后的 TEM 像

(3) 纯铜

纯铜的层错能介于纯铁和 AISI304 不锈钢之间，其塑性变形兼有位错运动和机械孪生两种方式，从而使得组织演变更加复杂。从图 13.10-4 的横截面组织可以看出，纯铜经过 SMAT 后，从表面到约 400 μm 深度的范围内发生了明显的塑性变形。以经过 30 min SMAT 的样品为例，采用不同的测试方法可以得出晶粒尺寸沿厚度方向的分布，如图 13.10-22 所示。处理表面附近的变形区域可划分如下：纳米晶层（0～30 μm）、亚微晶层（30～200 μm）和过渡层（200～600 μm，主要为位错胞）。在整个变形区域内都可以发现位错运动，而机械孪生只发生在小于 100 μm 深度的范围内，以下分别介绍两种不同变形方式下的晶粒演变过程。

1）由位错运动导致的晶粒细化　在应变较低的过渡层（200～600 μm），通过位错的增殖、湮灭和重组形成了位错胞，其形状为等轴状或沿某一方向拉长，见图 13.10-23。在靠近基体的区域，刚刚形成位错胞的尺寸在亚微米量级内变化较大。与纯铁相比（图 13.10-12），纯铜中位错胞之间的位错墙较厚，最大可以达到 300 nm，其形状也不规则，见图 13.10-23a。

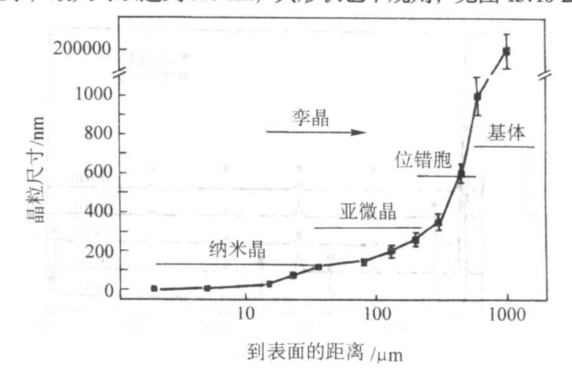
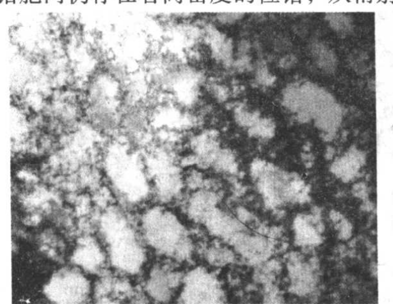
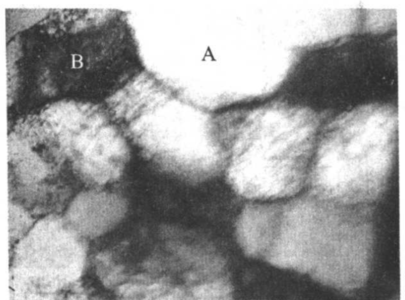


图 13.10-22　纯铜经过 30 min SMAT 后晶粒尺寸沿厚度方向的分布

随着到表面距离的减小，位错胞的尺寸逐渐下降，位错墙变薄且更加清晰；位错胞内仍存在着高密度的位错，从衍射衬度可以确定彼此之间已产生了一定的取向差（如胞“A”和“B”之间），见图 13.10-24b。

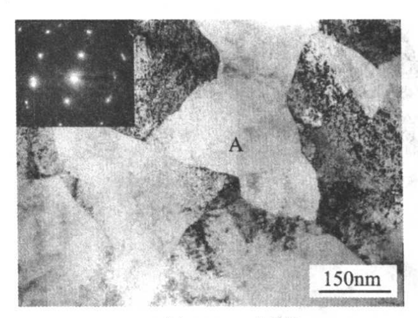


(a) 500 μm 深度

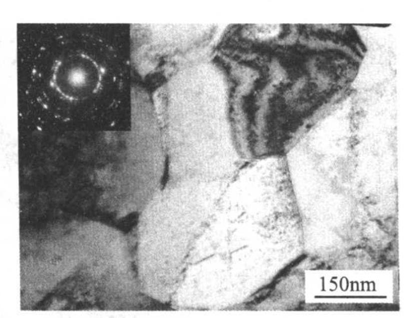


(b) 250 μm 深度

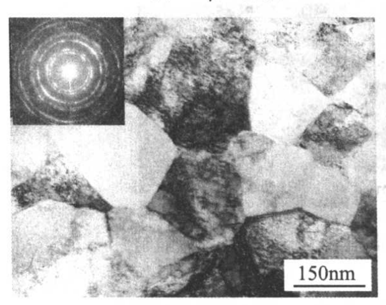
图 13.10-23 纯铜经过 30 min SMAT 后横截面的 TEM 像



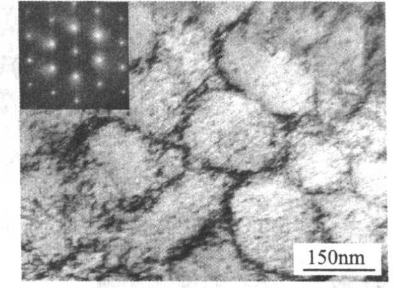
(a) 200μm 深度



(b) 130μm 深度



(c) 80μm 深度



(d) 尚未转化成亚微晶的位错胞

图 13.10-24 纯铜经过 30 min SMAT 后横截面亚微晶层的 TEM 像

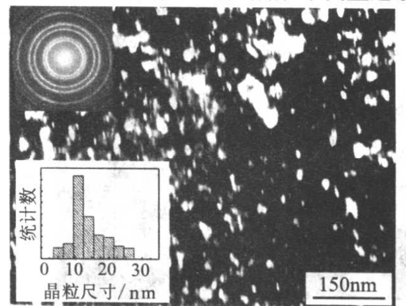
随着深度的减小，应变量和应变速率开始增大，在亚微晶层（30 ~ 200 μm），通过位错的不断运动，形成了以亚微晶为主的组织，见图 13.10-24。在靠近过渡层的位置，亚微晶的形状不规则，从衍射衬度的差异可以发现，亚微晶内部存在着纳米尺度的亚晶（如“A”处），见图 13.10-24a；亚微晶之间的界面比较清晰，其中部分位错墙还没有完全转化成亚晶界（如箭头所指），说明亚晶界是由位错墙发展而来，这与纯铁中位错的发展完全相同；最初形成的亚晶界为小角度晶界，从选区电子衍射谱可以确定相邻亚晶之间具有较小的取向差。在亚晶的进一步演变中，其尺寸逐渐减小（最小可达纳米量级），界面更加清晰，形状也逐渐由不规则变成等轴状，从选区电子衍射谱可以看出晶粒取向呈近于随机的分布，见图 13.10-24b 和 c。另外，由于原始晶粒的取向不同，在亚微晶层上存在着少量的位错胞组织，与过渡层的组织相比见图 13.10-23，位错胞的边界比较清晰，尺寸较小，几乎与同一层上的亚微晶相同，见图 13.10-24d，说明亚微晶是由相同尺寸的位错胞转化而来。

在表面（0 ~ 25 μm）附近，应变量和应变速率急剧增大，形成了纳米晶组织，见图 13.10-25。其中靠近亚微晶层的晶粒接近等轴状，尺寸为≈80 nm，从选区电子衍射谱可以确定其取向呈近于随机的分布，见图 13.10-25a；表面的晶粒完全呈等轴状，尺寸进一步减小至 10 nm 左右，取向呈完全随机的分布，见图 13.10-25b。

2）由机械孪生导致的晶粒细化　除了位错运动外，纯铜在从表面到约 100 μm 深度的范围内还存在着机械孪生变形。最初形成孪晶的长度为亚微米级，宽度在几十至几百纳米之间，孪晶的边界比较平直，内部位错密度较低。由于孪生变形能够改变晶粒的取向，从而使得位错运动易于进行，因此孪晶的进一步细化可以分成两种方式。第一种方式与位错和孪生变形有关，图 13.10-26 为这种混合变形方式下的典型组织。可以看出，在外力的作用下，形成的孪晶的厚度较大，当某些晶粒通过取向的调整而适合位错运动时，内部就会产生大量的位错，这种孪晶的进一步细化将沿用位错运动模式；如果孪晶经过取向的调整仍不适合位错运动，就会继续发生机械孪生，使得孪晶的厚度减小、取向改变，直到适合位错运动为止。第二种方式只与孪生变形有关，如图 13.10-27 所示，当孪晶的厚度不断减小，并且经过取向调整后仍不适合位错运动时（图中均匀的衍射衬度表明位错密度较低），就会沿垂直于孪晶界的方向发生剪切，形成具有平行四边形形状的晶粒。将两种不同的方式进行对比可以看出，混合变形方式更有助于增加晶粒之间的取向差（见图 13.10-26 和 13.10-27 的选区电子衍射谱）。通过两种不同的变形方式，晶粒逐渐被

细化至纳米量级，纳米晶略呈条带状分布（图13.10-28），表明这种组织与孪晶的演变有关。与通过位错形成的纳米晶组织相比（图13.10-26），由机械孪生形成纳米晶的尺寸略大，由选区电子衍射谱可以看出晶粒取向呈近于随机的分布。

(a) 23μm深度



(b) 2μm深度

图13.10-25 纯铜经过30 min SMAT后横截面纳米晶层的TEM像及其晶粒尺寸统计分布

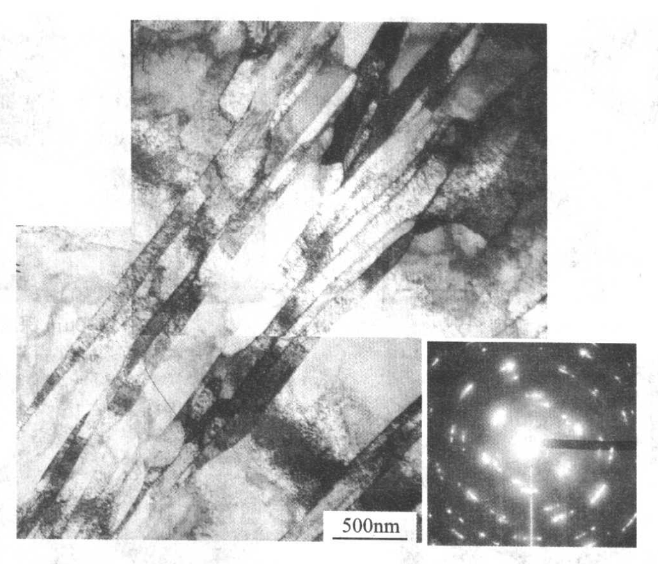


图13.10-26 纯铜经过30 min SMAT后横截面上约50 μm深度的孪晶组织

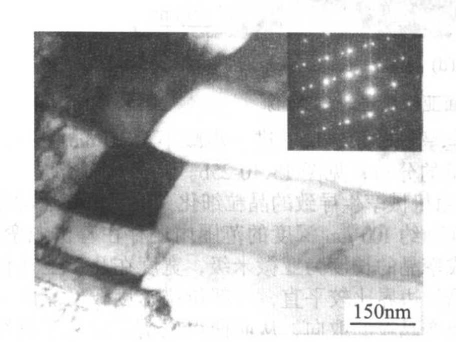


图13.10-27 纯铜经过30 min SMAT后沿垂直于孪晶面方向发生的碎化

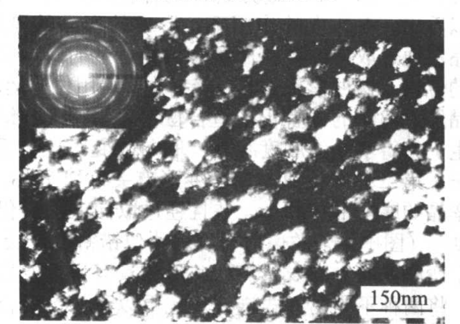


图13.10-28 纯铜经过30 min SMAT后通过机械孪生形成的纳米晶组织

3.3 表面纳米化的微观机理

对于具有不同层错能的金属，通过不同的变形方式都可以实现表面纳米化，根据样品横截面不同深度组织的观测，可以确定表面纳米化的微观机理。

（1）高层错能金属

以位错运动为主要变形方式的高层错能金属的组织演变如图13.10-29所示，它包括如下的基本过程。

1）原始晶粒及细化胞中位错墙和位错缠结的演变　在多方向载荷的重复作用下，随着应变的不断增加，位错通过滑移、积累、交互作用、湮灭和重排等形成了位错墙和位错缠结，这些位错墙和位错缠结将原始晶粒分割成尺寸较小的位错胞（图13.10-29中的A1和B1）。不同晶粒中位错墙之间的距离（对应于位错胞尺寸 L）在微米至纳米量级范围内变化，其大小主要取决于晶粒取向和剪切应力（τ），L 与 τ 的关系为 $L=10Gb/\tau$，其中 G 和 b 分别为剪切模量和柏氏矢量。可以看出，由于剪切应力随着到表面距离的减小而增大，位错墙之间的距离及位错胞的尺寸均在不断减小，甚至可以达到纳米量级。同样，高密度位错也会形成更多的位错缠结，从而形成尺寸更小的胞和更多的亚晶界。

在表面机械处理过程中，多方向载荷由于作用的方向不同，在同一晶粒中引起滑移的方向也在不断地改变，位错交互作用不仅发生在本滑移系之间，也同时发生在不同的滑移系之间，因此与其他的简单变形方式相比（如扭转和轧制），



能够更有效地通过位错墙和位错缠结的形成来细化晶粒。

2）位错墙和位错缠结转变成分隔单胞和亚晶的小角度亚晶界　随着应变的增加，位错密度不断增大，为了降低系统的能量，高密度位错会在位错墙和位错缠结附近发生湮灭和重排，使得位错墙和位错缠结发展成（小角度）亚晶界（图13.10-29中的A2和B2）。亚晶界的形成降低了位错的密度，从而也降低了点阵微观应变。图13.10-30给出纯铁距表面约5 μm深度平均晶粒尺寸和微观应变随SMAT时间的变化，可以看出在表面处理的初期，在晶粒尺寸明显减小的同时，微观应变急剧增大；而当晶粒尺寸在30 min左右趋于恒定时，微观应变从0.2%降低至0.12%。这种变化表明，当位错墙向亚晶界转变时，点阵中的位错发生了明显的湮灭。

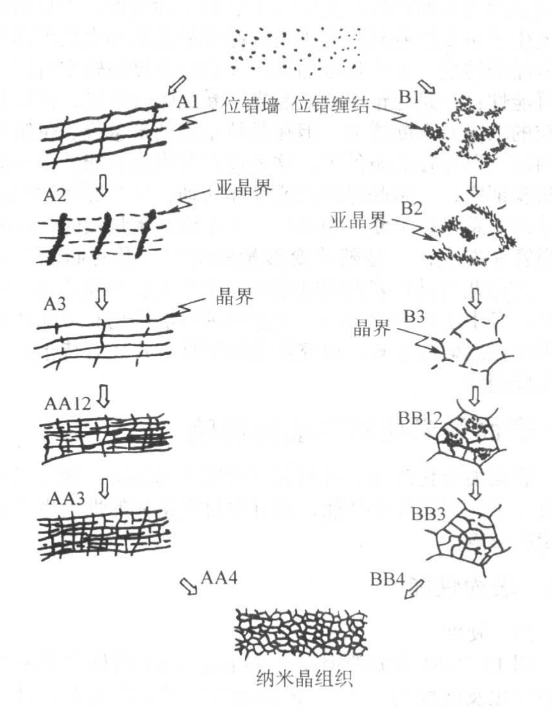


图13.10-29　高层错能金属塑性变形导致晶粒碎化过程示意图

3）小角度亚晶界向大角度亚晶界转变　随着应变的继续增加，更多的位错在亚晶界处产生和湮灭，使得晶界两侧的取向差不断增大，晶粒取向也逐渐趋于随机分布（图13.10-29中的A3和B3）。相邻晶粒之间取向差的增加主要有两种原因，一是晶界附近具有不同柏氏矢量位错的积累，另一是在一定的应变下临近晶粒之间发生了相对转动（或晶界滑动）。根据晶粒转动与尺寸之间的关系，当晶粒尺寸小到一定程度时，晶粒转动很容易发生。

随着应变的进一步增加，碎化亚晶或晶粒的内部也会产生位错墙和位错缠结（图13.10-14和图13.10-15），因此已碎化亚晶或晶粒的进一步碎化仍将沿用同样的机理（图13.10-29中的AA12到AA4和BB12到BB4），只是这种碎化发生在更小的尺度范围内。当位错产生和湮灭的速率达到平衡时，应变的增加将不再导致晶粒尺寸的继续下降，晶粒尺寸也相应地达到了稳定值。

4）表面纳米晶组织的形成：在表面处理过程中，表面的应变速率非常高，在铁中可以达到$10^4 s^{-1}$。在这种高应变和应变速率下，位错密度非常高，很容易形成间距在纳米量级的位错墙。由图13.10-17和图13.10-18可以看出，纯铁形成了宽度在纳米量级的薄片状位错胞和亚晶，通过位错墙和亚晶界在短轴方向的演变，最终形成了等轴状纳米晶（图13.10-29中由A1到A3）。与粗晶组织相比，晶粒转动和晶界滑动对于纳米晶来说很容易实现，因此在表面形成了等轴状、取向呈随机分布的纳米晶组织（图13.10-29中由A3到AA4）。

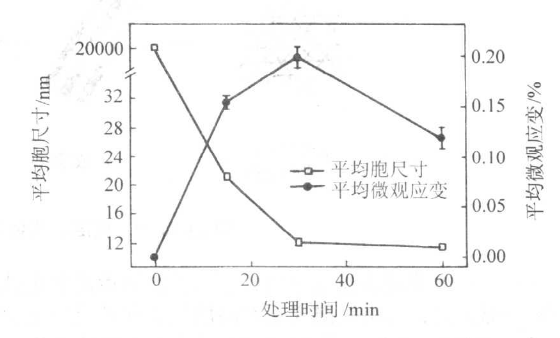


图13.10-30　纯铁距表面约5 μm深度晶粒尺寸和微观应变随SMAT时间的变化

（2）低层错能金属

在SMAT条件下，弹丸以不同的方向与样品表面发生高频碰撞，每次碰撞都会在材料表面附近产生一个应力场。在应力场内，应变量和应变速率均随深度的增加而减小。对于以机械孪生为主要变形方式的低层错能金属而言，高应变速率有利于产生形变孪晶，而大的应变量则有助于增加孪晶的密度[18]。由于应变量和应变速率均随深度的增加而减小[2]（图13.10-31），由二者作用而产生的组织沿厚度方向也呈现出梯度变化，根据横截面组织观测结果（图13.10-19～图13.10-21），可以确定其组织演变过程，如图13.10-32所示。

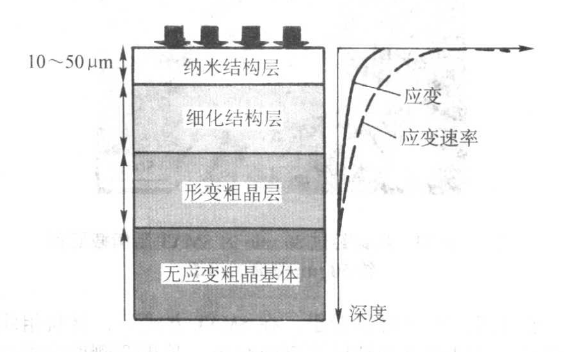


图13.10-31　材料经过SMAT后沿深度方向的结构及变形量和变形速率的变化

在外力的作用下，位错因开动所需的临界分切应力较小而首先在{111}面产生滑移。因材料的低层错能限制了位错的交滑移，不同滑移面上的位错只能在各自的面上运动，并相互交割形成网格结构，见图13.10-19a。由于外力的作用不足以使样品发生整体协调变形，因此当位错运动达到一定程度时会产生塞积，当因位错塞积而产生的内应力达到了发生机械孪生变形的临界分切应力时，就会产生单系孪晶。随着变形量的增加，孪生变形逐渐由单一方向过渡到多方向，不同孪晶系之间相互交割将晶粒分割成四边形块，见图13.10-19b。在多系孪晶的交割处具有较高的形变储能，从而诱发了马氏体相变，见图13.10-20。马氏体相的尺寸取决于相互交叉孪晶的尺寸，当变形量继续增加时，孪晶密度增大（即尺寸减小），相应的马氏体相的尺寸也随之减小；另外，因变形量增加，可开动孪晶系增多与孪晶重复交割强度加大的双重作用，使得碎化晶粒之间产生一定的取向差，见图13.10-21a。在大应变量、高应变速率和多方向载荷的共同作用下，最终形成等轴状、取向呈随机分布的马氏体相纳米晶组织，见图13.10-21b。



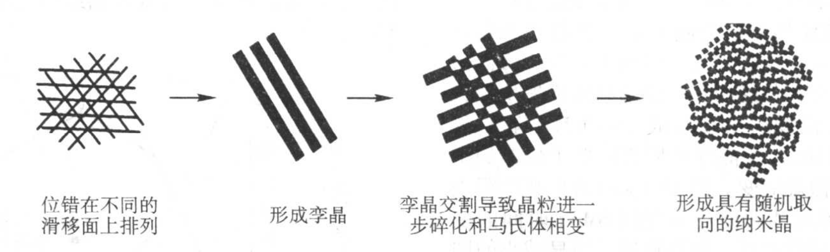


图 13.10-32　低层错能金属塑性变形导致晶粒碎化过程示意图

对于具有中等层错能的金属，存在着位错运动和机械孪生两种变形方式，其组织演变兼有高层错能和低层错能金属的特征，如图 13.10-23～图 13.10-28 所示。由于位错运动所需的临界分切应力小于机械孪生，因此在组织演变的初期，塑性变形往往以位错运动为主。只有当应变量较大，或因位错运动受阻而使内应力增加到一定程度时，才会发生机械孪生。如果通过机械孪生变形能够有效地改变晶粒的取向，并使得滑移系可以开动时，晶粒的碎化仍将以位错运动为主；否则，就会继续发生机械孪生。因此，在远离材料表面的深层，组织演变主要为位错运动；而在靠近材料表面的区域，则多见有两种变形方式共同作用产生的碎化组织（图 13.10-33）。

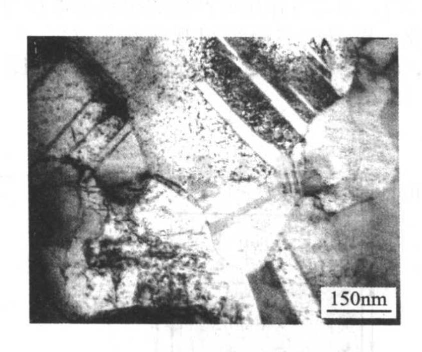


图 13.10-33　纯铜经过 30 min 的 SMAT 后横截面积约 50 μm 深度的组织

通过组织观测可以看出，在 SMAT 方式下，材料组织的演变基本上呈现出晶粒尺寸逐渐减小、晶界两侧取向差逐渐增大的规律。然而，受晶粒取向的影响，在同样外力的作用下，不同晶粒的变形方向和变形量均存在着一定的差异；甚至在同一个（原始）晶粒的内部，不同的体积元也可能因为变形过程中取向的改变而使进一步变形产生差异。因此，不同的材料在总体遵守晶粒尺寸沿厚度方向逐渐减小规律的同时，也呈现出某种程度的不均匀性。

值得注意的是，在 SMAT 方式下，尽管材料表面附近因受到强烈约束而难以发生较大的宏观塑性变形，但显微组织仍发生了由位错胞到具有小角度晶界的亚晶和大角度晶界的纳米晶的转变。由小角度晶界到大角度晶界的转变有以下三种可能性：一是位错墙或亚晶界不断地吸收位错，使得相邻晶粒的取向差不断增大，但在晶粒小到纳米量级、位错在晶粒内部难以存在的条件下，这种过程发生的可能性至今尚未有实验证实；二是晶界滑动或晶体转动，从晶界滑动与晶粒尺寸的关系可以推断，当晶粒尺寸小到纳米量级时，这种情形很容易发生；三是随着变形量的增加，形变储能不断增大，当弹丸与材料表面因碰撞而导致的温度升高达到一定程度时，发生了动态再结晶。上述三种可能性均有可能使晶粒获得随机的取向分布，但究竟采取哪种方式还有待于进一步的实验观测。

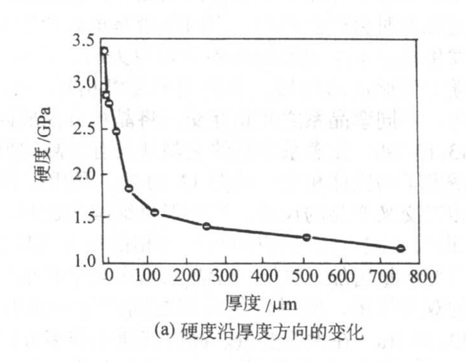
4　表面纳米化对性能的影响

表面纳米化改变了材料表面的组织和结构，这不仅有效地改变了材料表面的性能，而且对材料整体的性能也产生了一定的影响。

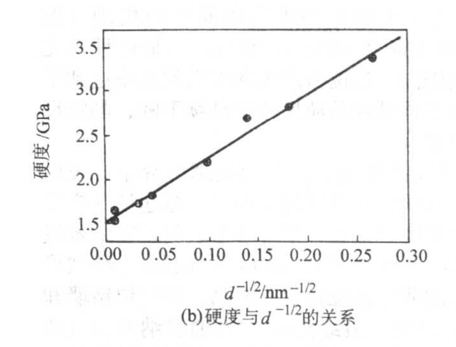
4.1　表面性能

（1）硬度

图 13.10-34 为低碳钢经过 60 min SMAT 后硬度沿厚度方向的变化及硬度与 $d^{-1/2}$（d 为晶粒尺寸）的关系。可以看出，由于表面形成了纳米晶组织，低碳钢表面的硬度明显提高，与未发生变化的心部组织相比，表面硬度提高了 2 倍以上。由纳米晶层（从表面到约 40 μm 深度）到亚微晶层（40～80 μm 深度），硬度逐渐减小，并逐渐趋于稳定，见图 13.10-34a。对于单相材料来说，表面硬度的提高可归因于晶粒细化和加工硬化两种效应的共同作用。然而取硬度与 $d^{-1/2}$ 作图可以发现，硬度随 $d^{-1/2}$ 增大几乎呈线性增加，见图 13.10-34b，这种现象与传统的 Hall-Petch 关系一致，也与其他超细晶材料的力学性能研究结果相符[22]，由此可以确定表面纳米化对材料表面的强化有一定的贡献。



(a) 硬度沿厚度方向的变化



(b) 硬度与 $d^{-1/2}$ 的关系

图 13.10-34　低碳钢经过 60 min SMAT 后硬度沿厚度方向的变化及硬度与 $d^{-1/2}$ 的关系



对于多相（两相或两相以上）材料，硬度与晶粒尺寸也有着同样的对应关系，图 13.10-35 为 AISI304 不锈钢表面硬度和晶粒尺寸随 SMAT 时间的变化。可以看出，当 SMAT 至 30 min 表面晶粒尺寸减小并趋于恒定值时，硬度也增加并趋于恒定，说明晶粒细化对材料表面的强化有一定的贡献。除此之外，AISI304 不锈钢中的马氏体相变和孪生形变对材料也有强化的作用。图 13.10-36 为 AISI304 不锈钢在 SMAT 前后硬度沿厚度方向的变化。由表面到约 30 μm 深度，随着晶粒尺寸的增大和马氏体相的减少，硬度值明显下降；当晶粒尺寸继续下降而马氏体相消失时，硬度值却变化不大，这说明硬度值在表面附近迅速下降是由马氏体相减少所致，由此可以证明由表面到约 30 μm 深度的强化是表面纳米化与马氏体相变共同作用的结果。在距表面 30 ~ 300 μm 深度主要为奥氏体孪晶碎化组织，不同孪晶碎化方式的强化效果存在着一定的差异，在距表面 30 ~ 150 μm 深度形成的亚微米级的多系孪晶对强化的贡献较大，而在距表面 150 ~ 300 μm 深度形成的尺寸较大的单系孪晶的贡献较小。

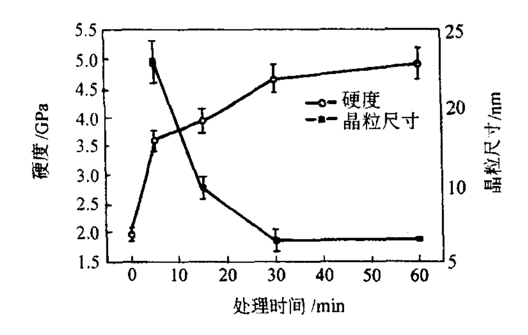


图 13.10-35 AISI304 不锈钢表面硬度和晶粒尺寸随 SMAT 时间的变化

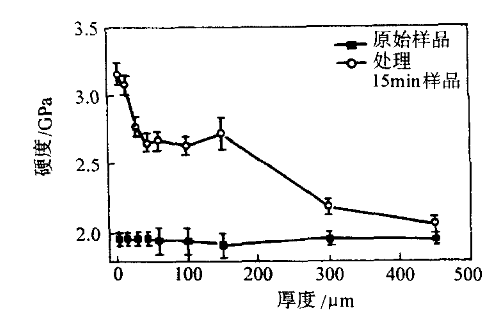
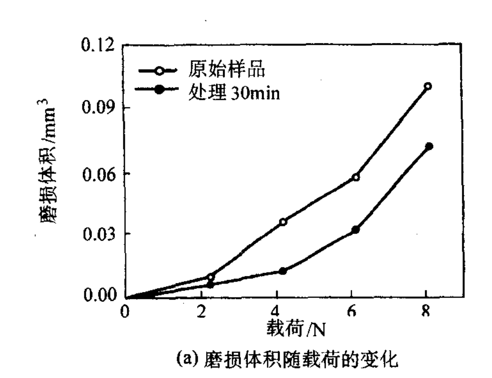


图 13.10-36 AISI304 不锈钢原始和经过 15 min SMAT 后样品硬度沿厚度方向的变化

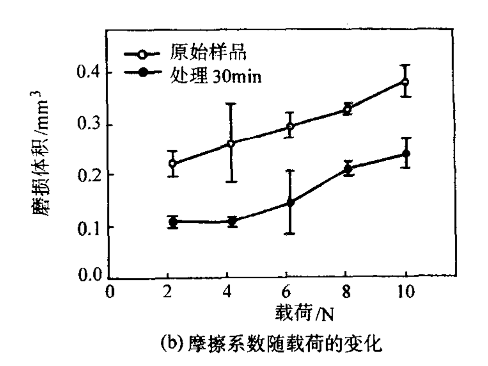
(2) 摩擦磨损

表面纳米化提高了材料表面的硬度，也改变了材料表面的摩擦磨损行为。图 13.10-37 为低碳钢在表面纳米化前后的摩擦磨损实验结果，两种不同组织样品的磨损量均随载荷增加而增大，但表面纳米化样品的磨损量总是低于原始样品，其中在载荷为 4 ~ 8 N 时相差较大，表面纳米化样品磨损量最低时只有原始样品的 1/3 ~ 2/3（图 13.10-37a）。摩擦系数与载荷的关系如图 13.10-37b 所示，在任一载荷下，表面纳米化样品表面的摩擦系数都明显低于原始样品。

图 13.10-38 为低碳钢表面纳米化前后的磨痕形貌，对于表面纳米化样品，当载荷低于 4 N 时，沿滑动方向有由犁沟及微观切削形成的平行沟槽，表面的磨损破坏主要是由磨头及磨损过程中脱落的氧化物对样品表面造成的磨粒磨损（图 13.10-38a）。当载荷增大到 6 N 时，刚开始的磨损主要仍为磨粒磨损，但材料表层因在往复摩擦力作用下的反复变形增大，导致应变疲劳、裂纹萌生和扩展、并最终剥落，磨损机制转变为以疲劳产生的磨损为主，此时磨痕表面出现裂纹及剥落坑（图 13.10-38b）。当载荷继续增大时，表面的磨损破坏主要为因疲劳而产生的磨损（图 13.10-38c）。与表面纳米



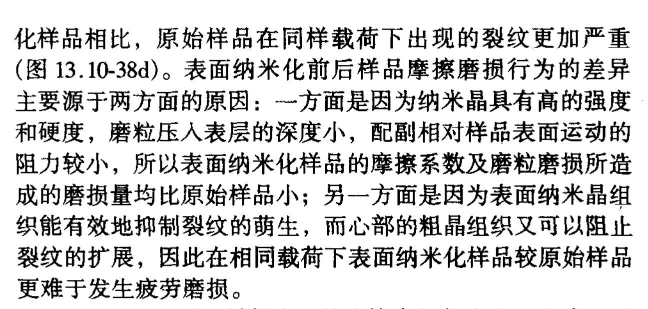
(a) 磨损体积随载荷的变化



(b) 摩擦系数随载荷的变化

图 13.10-37 低碳钢原始样品和经过 30 min SMAT 样品的摩擦磨损实验结果

化样品相比，原始样品在同样载荷下出现的裂纹更加严重（图 13.10-38d）。表面纳米化前后样品摩擦磨损行为的差异主要源于两方面的原因：一方面是因为纳米晶具有高的强度和硬度，磨粒压入表层的深度小，配副相对样品表面运动的阻力较小，所以表面纳米化样品的摩擦系数及磨粒磨损所造成的磨损量均比原始样品小；另一方面是因为表面纳米晶组织能有效地抑制裂纹的萌生，而心部的粗晶组织又可以阻止裂纹的扩展，因此在相同载荷下表面纳米化样品较原始样品更难于发生疲劳磨损。



经过 SMAT 后，材料表面的摩擦磨损行为主要取决于纳米结构表层的厚度和表面粗糙度。图 13.10-37 中，低碳钢经过 SMAT 后，纳米结构表层的厚度较小（< 10 μm），表面粗糙度也较小（± 0.59 μm），与处理前（± 0.67 μm）相比没有明显的变化；在另一种情况下，低碳钢经过 SMAT 后纳米结构表层的厚度较大（20 ~ 30 μm），而表面粗糙度也较大（> 10 μm），其摩擦磨损实验结果如图 13.10-39 所示。将图 13.10-37a 与图 13.10-39 进行比较可以发现，在不同的载荷下，纳米晶组织的形成均能够改善材料表面的耐磨性；在中低载荷下，粗糙度过大将会抵消纳米化的作用，甚至会降低材料的耐磨性；在高载荷下，粗糙度的影响不大。由于纳米晶组织能够改善材料表面的耐磨性，因此增加纳米结构表层的厚度有助于提高材料的耐磨性，特别是在高载荷的条件下。根据上述分析可以看出，在旨在提高材料表面耐磨性的表面处理工艺中，应尽可能地增加纳米结构表层的厚度，同



时应控制材料表面的粗糙度。

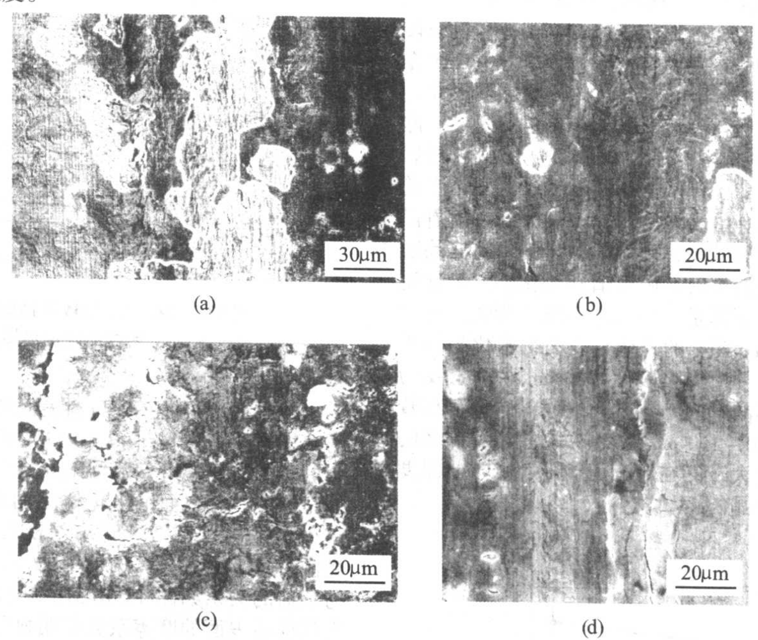


图 13.10-38 低碳钢在不同载荷下的磨痕形貌

(a)、(b)、(c) 为经过 30 min SMAT 的样品，载荷分别为 4、6 和 10 N；(d) 为原始样品，载荷为 6 N

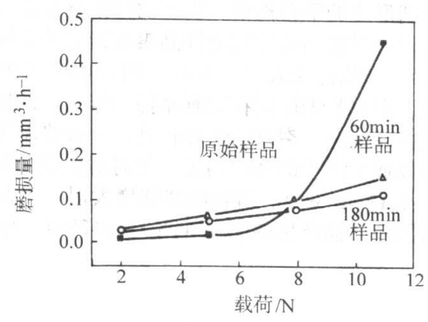


图 13.10-39 低碳钢经过不同时间的 SMAT 后磨损量随载荷的变化

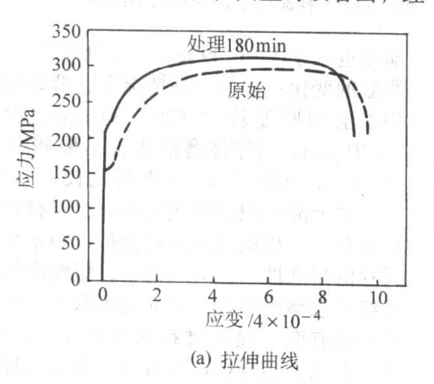
4.2 整体性能

(1) 强度

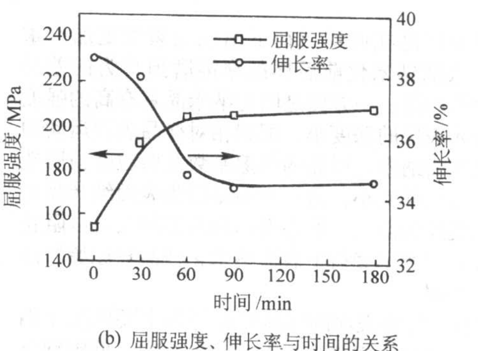
对于块体超细晶材料来说，强度提高的同时总是伴随着韧性的明显下降，这为块体超细晶材料的加工和使用带来了一定的困难。对于表面纳米化材料来说，沿厚度方向呈梯度分布的组织可望为解决强度与韧性之间的矛盾提供一种可行的方法。图 13.10-40 为低碳钢在表面纳米化前后的拉伸实验结果，厚度为 1.5 mm 的低碳钢板材经过 SMAT 后，两侧纳米结构表层的厚度约为总厚度的 3%。从图上可以看出，经过 SMAT 后，板材的整体屈服强度明显提高（约为 35%），同时伸长率下降不大（<4%），说明表面纳米化能够有效地提高材料的整体强度，同时又不明显地降低材料的韧性，从而解决了块体超细晶材料强度提高与韧性下降之间的矛盾。

(2) 疲劳

从结构上分析，材料经过表面处理后，表面形成纳米晶组织能有效地抑制裂纹的萌生，而心部的粗晶组织又可以阻止裂纹的扩展，因此这种特殊的组织将有助于提高材料的疲劳性能。以焊接材料为例，焊接操作一般会在焊缝区形成尺度不等的粗晶组织、残余应力和夹杂、气孔等缺陷，由这些缺陷引起的疲劳断裂成为金属结构失效的主要方式。如果对焊缝区进行表面处理，可望有效地抑制上述缺陷的不利影响。图 13.10-41 为 ss400 钢焊态试件在 SMAT 前后的疲劳实验结果，在低应力区，经过 SMAT 焊态试件的疲劳寿命都远高于相同应力水平下未经处理的试件；在高寿命区，经过 SMAT 焊态试件的疲劳强度远高于相同疲劳寿命下未经处理的试件。疲劳寿命的提高可能与以下三种因素有关[27]：一是 SMAT 可在焊缝区的表面形成性能优异的纳米强化层（即形成了尺寸约为 10 nm 的纳米晶组织），从而实现了组织均一化和性能均一化（图 13.10-42），组织和性能均匀的表面纳米强化层能够有效地阻止疲劳裂纹在焊缝区表面的萌生，而心部的粗晶组织又有助于抑制裂纹的扩展；二是 SMAT 有助



(a) 拉伸曲线



(b) 屈服强度、伸长率与时间的关系

图 13.10-40 低碳钢在 SMAT 前后的拉伸曲线及屈服强度和伸长率随处理时间的变化

于消除焊缝区表层可能存在的、易发展成为裂纹形成核心的各种焊接缺陷，并钝化次表层存在的焊接缺陷；三是 SMAT 可以消除因焊接而产生的对焊缝区疲劳性能非常有害的拉应力，并在焊缝区表面形成有利于提高疲劳性能的压应力层。

表面机械变形处理一方面兼有常规表面处理工艺（如喷丸）的优点，另一方面又为材料表面赋予了纳米材料优异的功能特性，因此可望在提高材料疲劳强度和寿命方面发挥更大的作用。

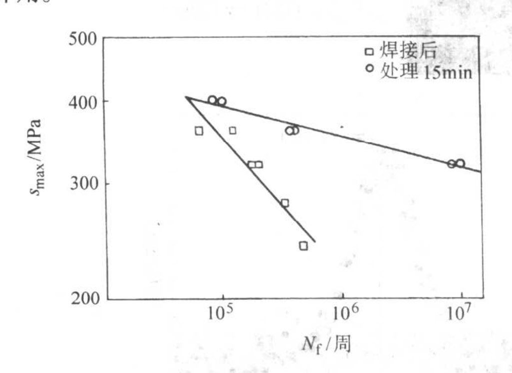


图 13.10-41 ss400 钢焊态试件在 SMAT 前后的疲劳实验结果

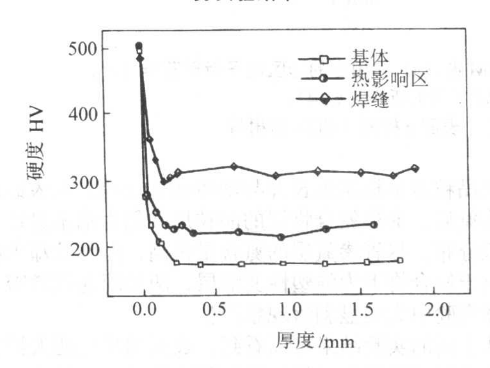


图 13.10-42 ss400 钢焊缝区经过 SMAT 后硬度沿厚度方向的分布

5 表面纳米化加工与化学热处理

材料经过表面纳米化加工后，表面纳米晶之间形成高体积分数的界面为元素扩散提供了理想的通道，能显著地加快扩散的动力学过程，使得材料表面的化学处理更容易进行。

5.1 纯铁的气体渗氮

工业上，气体渗氮被广泛用于金属零部件的表面强化处理，但这一技术也存在着不足之处，例如利用氨气分解对钢铁材料进行渗氮处理的常规方法中，温度一般大于 500～550℃，时间大于 20 h，这种处理条件不仅增加了成本，也易引起金属零部件的变形和心部强度的下降。渗氮层的生长速度取决于化学反应和原子扩散两个因素，对于具有纳米结构表层的材料来说，表层的纳米晶粒通常具有较高的化学活性，可以有效地提高渗氮反应的动力学过程，而表层存在的大量晶界可以为氮原子的快速扩散提供理想的通道，所以材料经过表面纳米化预处理后渗氮温度可能会显著降低。

图 13.10-43 为表面纳米化前后纯铁经过 300°C、9 h 气体渗氮后的实验结果。可以看出，未预先进行表面纳米化处理样品（即粗晶样品）的表面组织没有任何变化（图 13.10-43a），而表面纳米化样品的表面形成了厚度约为 10 μm 的氮化物层（图 13.10-44b）。对渗氮样品的不同深度组织进行 TEM 观测，结果如图 13.10-44 所示。表面纳米化样品表面暗灰色氮化物层为细小的纳米晶，晶粒呈等轴状，尺寸在10～50 nm 之间（图 13.10-44a），选区电子衍射成连续的环状，表明纳米晶粒的取向呈随机分布，其中 ε 相（101）晶带的衍射环最强，其次为 γ′相的（210）晶带衍射环（图 13.10-44c），说明表面的纳米晶氮化物层主要由 $\varepsilon\text{-Fe}_{3\text{-}2}\text{N}$ 相和 $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ 相组成。对渗氮样品的表面进行 X 射线衍射分析可以看出，表面纳米化样品 $\varepsilon\text{-Fe}_{3\text{-}2}\text{N}$ 相的（102）衍射峰很强，而粗晶样品几乎观察不到该衍射峰（图 13.10-44d），说明在相同的低温条件下，表面纳米化样品的表面形成了大量的 $\varepsilon\text{-Fe}_{3\text{-}2}\text{N}$ 相氮化物，而粗晶样品基本没有形成氮化物。

纯铁表面纳米化样品距表面约 20 μm 的深度为强塑性变形组织（图 13.10-10），经过气体渗氮后，α-Fe 相的晶粒尺寸（100～200 nm）没有发生明显变化，在晶界处有大量的颗粒状析出相，其尺寸在 50～200 nm 之间，电子微衍射花样表明这些析出的颗粒状相为 $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ 相（图 13.10-44c），这种组织说明氮原子是沿着 α-Fe 晶界进行扩散的，并与铁结合形成不连续状分布的氮化物相。

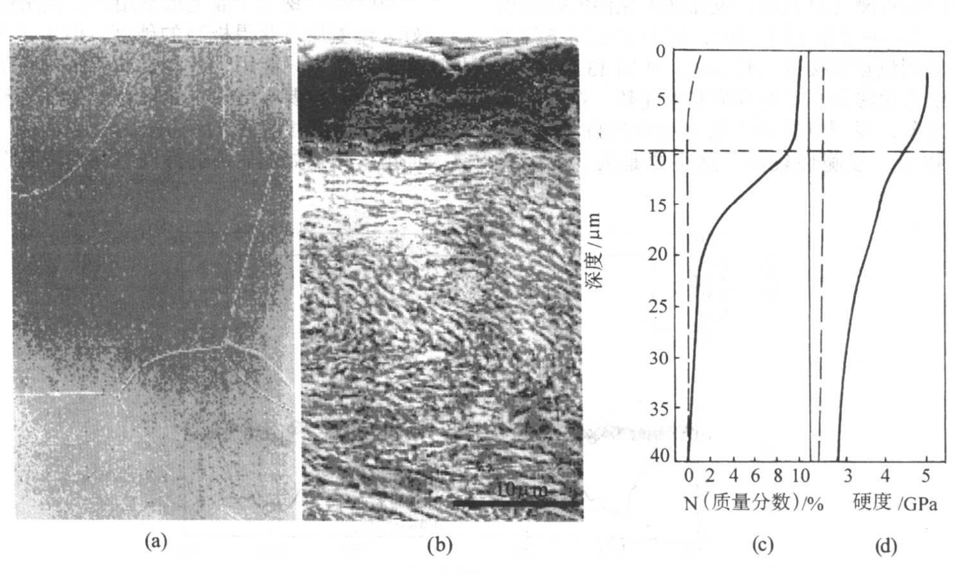


图 13.10-43 纯铁粗晶（a）和表面纳米化样品（b）经过 300°C、9 h 气体渗氮后横截面组织及氮浓度（c）和硬度（d）随深度的变化

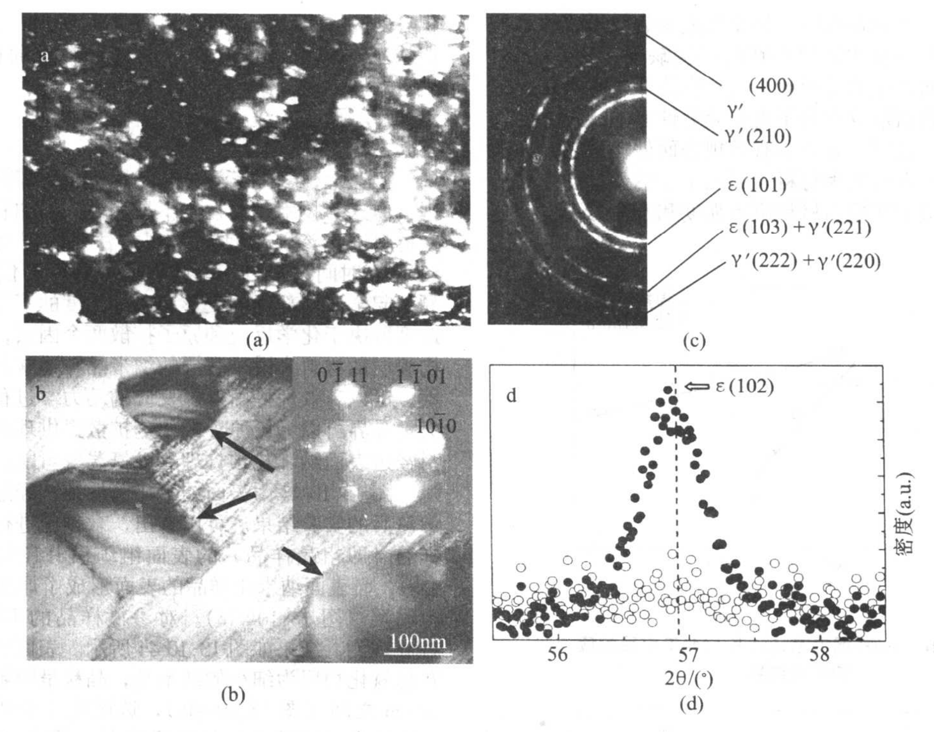


图 13.10-44 纯铁经过表面纳米化和氮化后表面氮化物层的 TEM 像（a）和相应的选区电子衍射花样（c）；（b）约 20 μm 深度的 TEM 像和微衍射花样（箭头所指为 ε 相）；（d）表面纳米化（实心点）和粗晶样品（空心点）表面 ε 相的（102）衍射峰

利用电子探针对表面纳米化样品和粗晶样品的氮浓度分布进行了测量，结果表明低温渗氮后表面纳米化样品最表层氮含量（质量分数）高达 11%～12.8%左右，接近 $Fe_{3-2}N$ 理论值，而粗晶样品表面的氮浓度极低（图 13.10-43c）。表面纳米化样品中形成了大量的 ε 相使其硬度明显提高，表面最高达到了 5.0 GPa，随着深度的增加，硬度逐渐降低，但始终明显高于粗晶渗氮样品（图 13.10-43d）。

硬度的提高明显地增加了表面的耐磨性，图 13.10-45 为采用纳米压痕仪进行标准的纳米划擦实验获得的划擦曲线，在同样的加载条件下，粗晶渗氮样品的划入深度约为（2.5±0.5）μm，而表面纳米化渗氮样品的刮入深度则小于 1 μm。通过刮痕形貌观测可以看出，表面纳米化渗氮样品的刮痕宽度约为 10～15 μm（图 13.10-46），远小于相同条件下粗晶铁渗氮样品的刮痕宽度接近（40 μm）。从图 13.10-46 中还可看到，表面纳米化渗氮样品的刮痕基本完整，在划擦实验中无大片剥落现象，说明其化合物层有相对较好的塑性。普通渗氮的氮化物层一般脆性较高，这主要是因为 ε 相较脆，且晶粒多呈柱状生长并与基体结合较差。而表面纳米化样品渗氮后，形成氮合物层的晶粒尺寸仍为纳米量级，取向呈随机分布，尽管渗氮层的氮含量很高，但脆性却无明显增加。由于氮合物下为强塑性变形层，两层间连接紧密，所以在划擦实验中无明显剥落现象产生。

从上面的实验结果可以看到，表面纳米化能大幅度地降低气体渗氮的温度和时间，获得耐蚀性好、脆性小、抗摩擦和擦伤能力强的氮化合物层，这为低温气体渗氮工艺的开发提供了广阔的空间，可望在精密零部件上取得应用。

5.2 38CrMoAl 钢的气体渗氮

38CrMoAl 钢是工业上最常用的渗氮用钢，其特点是淬透性好、渗氮后可获得极高的硬度，但由于气体渗氮时间长、成本高，所以只能用于一些要求表面硬度高、耐磨性好、心部强度高的重要零部件。如果利用表面纳米化技术降低渗氮成本，就会产生显著的经济效益。以下是 38CrMoAl 钢经过表面纳米化预处理后再进行气体渗氮的实验结果。

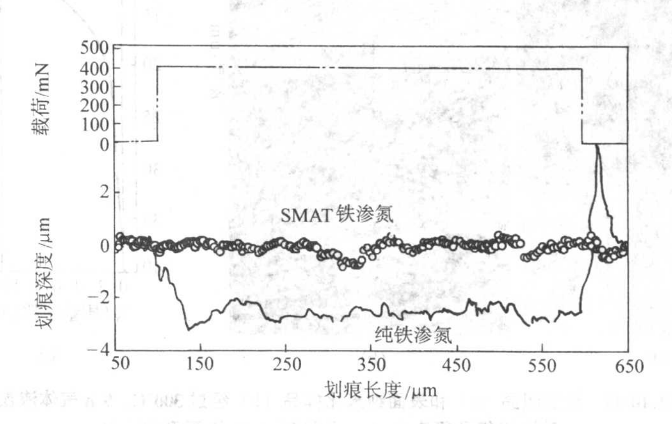


图 13.10-45 纯铁表面纳米化和粗晶样品经过 300°C、9 h 气体渗氮后的刮擦实验曲线



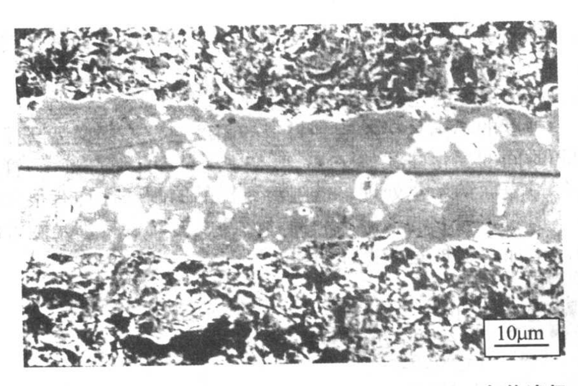


图 13.10-46 纯铁表面纳米化样品经过 300°C、9 h 气体渗氮后由刮擦实验得到的刮痕形貌

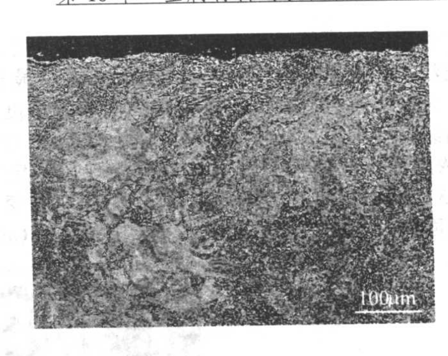
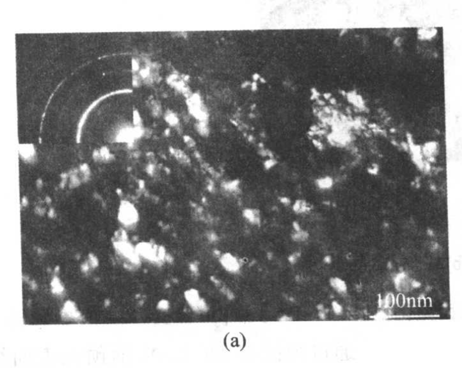


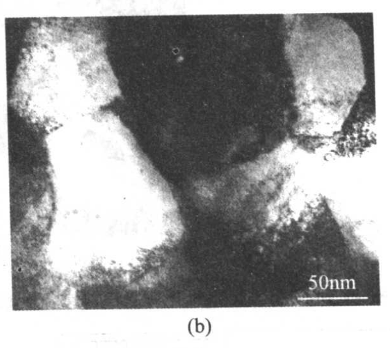
图 13.10-47 38CrMoAl 钢经过表面纳米化处理后的横截面组织

图 13.10-47 是 38CrMoAl 钢经过表面纳米化处理后的横截面组织。可以看出，表面附近发生了明显的塑性变形，变形区的深度为 100 ~ 200 μm，其中强烈塑性变形主要发生在表面到 60 μm 深度的范围内。在样品的表面形成了等轴状、取向呈随机分布、尺寸为 8 ~ 20 nm 的纳米晶组织（图 13.10-48a）。随着深度的增加，晶粒尺寸逐渐增大，在约 30 ~ 40 μm 的深度处，晶粒尺寸为 50 ~ 200 nm，晶粒内部存在着大量的缺陷（图 13.10-48b）。

对原始样品和表面纳米化处理样品在低于常规温度（550°C）下进行 400°C、30 h 的气体渗氮，横截面组织如图 13.10-49 所示。原始样品表面只有断断续续的氮化物存在，没有形成连续的氮化物层，在次表层有明显的针状氮化物析出（图 13.10-49a）。在表面纳米化样品的表面，形成了厚度约为 30 ~ 40 μm 的氮化物层，由于氮化物的尺寸较小、难以分辨，故呈现出均一的深灰色；在氮化物层下，可见氮化物层沿着滑移线进行不均匀生长（图 13.10-49b），说明除了纳米结构表层外强烈塑性变形区也有助于氮的扩散。

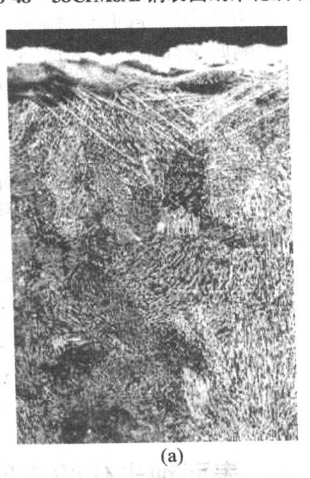


(a)

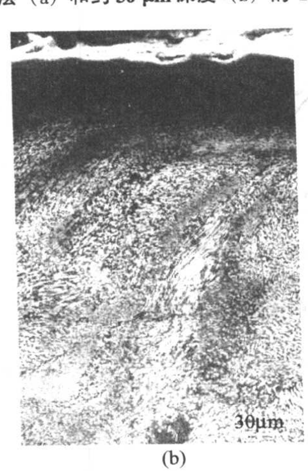


(b)

图 13.10-48 38CrMoAl 钢表面纳米化后表层（a）和约 30 μm 深度（b）的 TEM 像



(a)



(b)

图 13.10-49 38CrMoAl 钢原始（a）表面纳米化（b）样品经过 400°C、30 h 气体渗氮后的横截面组织

38CrMoAl 钢经过气体渗氮后表面氮化物层的结构和相组成较复杂，其典型组织如图 13.10-50 所示。与纯铁低温渗氮相似，表面氮化物层仍为等轴状、取向呈随机分布的纳米晶，晶粒尺寸分布在 10 ~ 80 nm 之间，由选区电子衍射可以确定其相组成为 ε-$Fe_{3\text{-}2}N$、γ'-Fe_4N 和 Cr_2N（图 13.10-50a）。在表面以下 30 μm 的强塑性变形层中，α-Fe 的晶粒尺寸仍保持着强烈塑性变形后的尺寸（100 ~ 200 nm），在晶界、三叉晶界和界偶处有大量的颗粒状相析出，其尺寸在 50 ~ 200 nm 之间，电子微衍射花样表明，这些析出的颗粒状相为 γ'-Fe_4N 相（图 13.10-50b）。这种组织特征说明氮原子也是沿 α-Fe 晶界扩散的，并与铁形成不连续分布的氮化物。

与大量氮化物形成相伴的是氮浓度增加，利用电子探针对氮浓度沿样品深度的分布进行分析，结果表明，经过低温

气体渗氮处理后，原始样品表面的氮浓度下降很快，说明其渗氮层很浅，渗氮不充分；而表面纳米化样品的最表层氮含量（质量分数）高达16%，是原始样品表面氮浓度的2倍，且浓度曲线下降平缓，形成了较深的氮浓度分布（图13.10-51）。氮浓度的不同使得二者的性能也出现了一定的差异。图13.10-52为两种样品气体渗氮后硬度沿深度的变化曲线。可见，表面纳米化样品的硬度在表面高达13.40 GPa，随着深度增加，硬度逐渐降低，但在距表面50～100 μm范围内始终保持着较高的硬度。相对而言，原始样品表面硬度约为10 GPa，低于表面纳米化样品，硬度沿深度下降也较快，在约50 μm深度时已基本降至基体硬度。

硬度的不同直接影响到材料的耐磨性，不同样品磨损体积随时间的变化曲线如图13.10-53所示。可以看出，不管是否经过表面纳米化处理，低温渗氮样品的耐磨性均有很大提高，但对于表面纳米化样品提高的幅度更大，特别是随着时间的增加，这种差异更加明显。

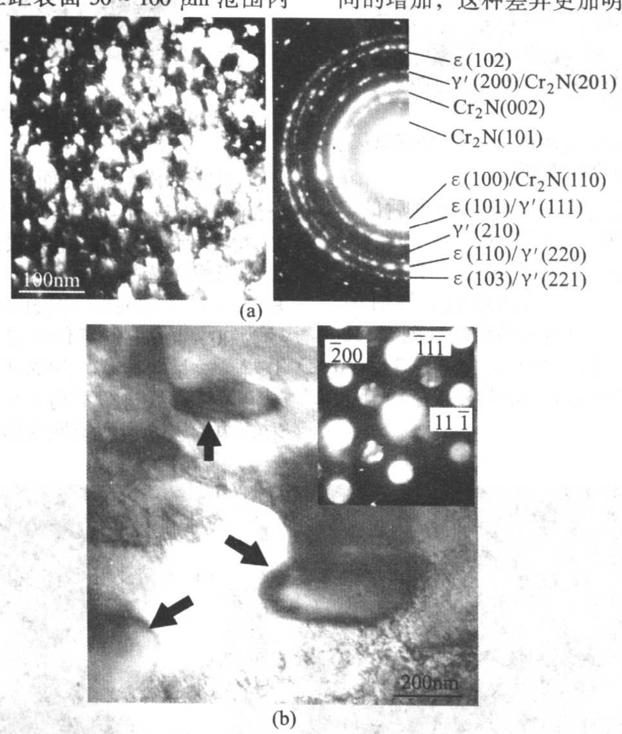


图13.10-50 表面纳米化样品气体渗氮后表面氮化物层（a）和约30 μm深度（b）的TEM像

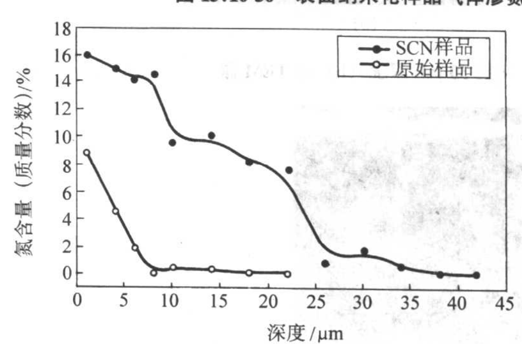


图13.10-51 表面纳米化和原始样品气体渗氮后氮浓度沿深度的变化

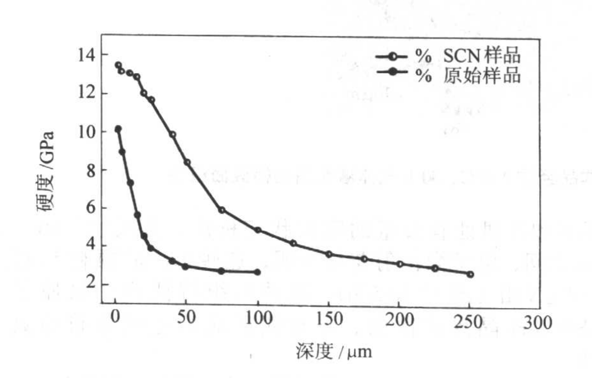


图13.10-52 表面纳米化和原始样品气体渗氮后硬度沿深度的变化

通过纯铁和38CrMoAl钢预先表面纳米化处理样品和未处理样品气体渗氮的对比，并综合纯铁渗Cr和AISI304不锈钢离子渗氮等的研究结果，可以将表面纳米化对化学处理的影响归纳如下：①表面纳米化能够显著地加快原子在金属材料中扩散的动力学过程，例如工业纯铁经过表面纳米化处理后再进行渗Cr，Cr在α-Fe纳米晶组织的扩散能力比晶内扩散高7～9个数量级，比粗晶界面扩散高4～5个数量级，这使得化学处理的温度和时间显著下降，不仅降低了处理的成本，也解决了金属零部件因高温变形而无法进行化学处理的难题，从而为化学处理在金属零部件上的广泛应用创造了条件。②表面纳米化能有效地提高金属表面扩散原子的浓度和深度，使材料表面和整体的性能（如强度、硬度、疲劳、耐磨性和耐蚀性等）能够在表面纳米化或化学处理的基础上得到进一步的提高，这一方面可使材料性能潜力得到充分的发挥，另一方面也使得利用廉价材料取代昂贵材料成为可能。

6 表面纳米化的应用前景

根据表面纳米化技术和材料的特点，预计其应用主要在以下几个方面。

1）利用表面纳米化提高金属材料（及其零部件）表面的强度、硬度、疲劳、耐磨性和耐蚀性等，并通过表面性能的提高改善材料整体的综合性能和使用寿命。

2）将表面纳米化处理与化学处理结合，降低化学处理的成本，使精密零部件能够经过变形小或无变形的低温化学处理而获得高性能和多功能。



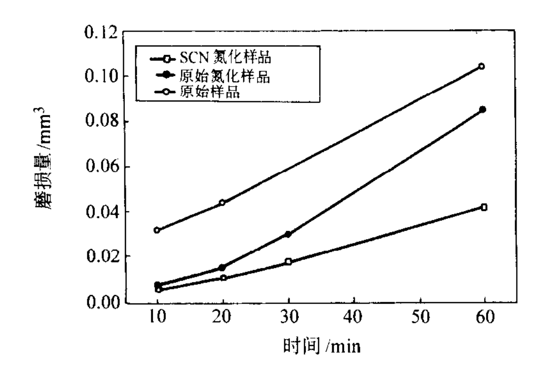


图 13.10-53 不同样品的磨损量随滑动时间的变化

3）利用表面纳米化与化学处理的复合工艺，在材料的表面获得具有高性能的复相表层，可望为利用常规工程金属材料取代昂贵材料提供一条新途径。

4）利用材料表面纳米晶组织较高的活性和均匀的微观粗糙度，进行其他表面处理（如喷涂、电镀和沉积等），可明显地增加表层与基体的结合力，有可能开发出新型的具有高综合性能的材料。

表面纳米化技术简单、处理成本低，对用途广、用量大的各种常规工程金属材料均具有普适性，它能有效地实现材料结构功能一体化设计，为传统工程金属材料赋予高性能和多功能，因此有着广阔的市场开发空间。

总之，表面纳米化技术不仅为研究纳米化机理及组织与性能关系提供了理想的样品，也使纳米技术与常规工程金属材料的结合成为可能。总体来说，表面纳米化研究还处于探索阶段，要想实现这种新技术的工业应用需要解决以下问题：制备工艺和参数及材料的组织、结构和性能对纳米化行为的影响；表面纳米化的微观机理；纳米结构表层的组织与性能关系；表面纳米化与化学处理的复合工艺；纳米晶组织的热稳定性及提高热稳定性的途径。

编写：刘刚（中国科学院金属所）
吕坚（中国科学院金属所）
卢柯（中国科学院金属所）



参 考 文 献

1 侯万国，孙德军，张春光等．应用胶体化学．北京：科学出版社，1998

2 李凤生等．超细颗粒技术．北京：国防工业出版社，2000

3 刘程等．表面活性剂应用大全．北京：北京工业大学出版社，1992

4 卢寿慈．颗粒加工技术．北京：中国轻工业出版社，2002

5 林安，程学群，张三平等．纳米二氧化钛表面化学改性及在涂料中的应用．材料保护，2002，35（11）：6～7

6 Park H K，Moon Y T. Formation of Monodisperse Spherical TiO_2 Powders by Thermal Hydrolysis of Ti $(SO_4)_2$．J Am Ceram Soc，1996，79（10）：2727～2732

7 张治军．脂肪酸修饰金属氧化物或氢氧化物的纳米微粒及制备方法．中国：CN 1180079A，1998

8 杨须杰，刘孝恒，张梅等．纳米 TiO_2 的制备、醋酸改性及催化性能研究．材料导报，2002，16（12）：74～76

9 张立德，牟季美．纳米材料和纳米结构．北京：科学出版社，2001：140～145

10 吴崇浩，王世敏．纳米微粒表面修饰的研究进展．化工新型材料，2002，30（7）：1～5

11 M C Van，et al. Journal of Colloid Interface Sience，1992，152：337

12 胡金华，王伟宁．新型氢氧化镁阻燃剂的应用研究．工程塑料应用，1990，（4）：15

13 徐龙堂，徐滨士，周美玲等．电刷镀镍/镍包纳米 Al_2O_3 颗粒复合镀层微动磨损性能研究．摩擦学学报，2001，21（1）：24～27

14 徐龙堂，徐滨士，马世宁等．电刷镀含纳米 SiC 粉复合镀层的 EPMA 分析．材料工程，2000，（6）：23～26

15 王本根等．Al_2O_3 涂敷 TiO_2 纳米晶粒的制备及抗絮凝研究．高等学校化学学报，1998，19（5）：685～687

16 陈爽，刘维民．亲油性 ZnS 纳米微粒的合成．高等学校化学学报，2000，21（3）：472～475

17 任俊，卢寿慈．固体颗粒在液相中的分散．北京科技大学学报，1998，20（1）：1～6

18 顾志明，姬广彬，李凤生．超细无机颗粒的水中分散研究综述．南京理工大学学报，1999，26（5）：470～474

19 聂德福，李凤生，宋洪昌等．超细颗粒在液相中的分散性研究进展．化工进展，1996（4）：24～28

20 王正东，胡黎明．一种聚酯型超分散剂及其制备方法．CN Patent，1146371，1997

21 Quednau P H. Dispersing agents，their use and solids coated with them. US Patent，5399294，1995

22 Campbell，Frederick，Schofield，at al. Surfactant products of poly（hydroxy-alkancarboxylic acid）phosphate esters. US Patent，5300255，1994

23 Schofield，John D. Dispersion. US Patent，4954177，1990

24 徐滨士，朱绍华，刘世参，马世宁．表面工程与维修．北京：机械工业出版社，1996

25 徐滨士，刘世参．表面工程．北京：机械工业出版社，2000

26 徐龙堂，徐滨士，周美玲等．电刷镀镍/镍包纳米 Al_2O_3 颗粒复合镀层微动磨损性能研究．摩擦学学报，2001，21（1）：24～27

27 徐龙堂．电刷镀镍基含纳米粉复合镀层性能、结构和共沉积机理．北京工业大学博士学位论文（导师：徐滨士），2000，5

28 张伟，徐滨士，梁志杰等．电刷镀含纳米粉复合镀层结构和磨损性能．装甲兵工程学院学报，2000（3）：30～33

29 李小东．用电刷镀法对军工产品超大型合金模具实施保护技术的研究．电刷镀技术．1993（4）：8～10.

30 李维芬．纳米材料的性质．现代化工，1999（6）：44～47

31 张立德．纳米材料学．沈阳：辽宁科学技术出版社，1994

32 陈艾．纳米科技与纳米材料：新世纪的跨学科研究热点．电子科技导报，1998（12）：19～25

33 揭晓华，徐江．电刷镀技术的研究进展．材料导报，1999，13（3）：26～28

34 姜晓霞，曹礼群．刷镀复合层的研究．材料保护，1992，25（1）：12～15

35 刘元义．复合电刷镀技术在模具表面强化中的应用．电加工，1996，（1）：34

36 冶银平．含纳米金刚石复合电刷镀层的摩擦学性能．表面技术，1996，25（4）：27～29

37 Xu Binshi，Dong Shiyun，Ma Shinng，et al. Microstructure and wear characteristics of brush plated n-Al_2O_3/Ni composite coating. Proceedings of the 3th International Conference on Surface Engineering，Chengdu，China，Oct.10-13，2002：273～275

38 董世运，徐滨士，马世宁．纳米颗粒复合刷镀层性能研究及其强化机制探讨．中国表面工程，2003，16（3）：17-21Sture Hogmark，Per Hedenqvist. Tribological properties of thin hard coatings：demands and evaluation. Surface and Coatings Technology，1997，90（2）：247～251.

39 Lin Weijian. A composite brush-plated coating with application in the die industries. Metal Finishing，1998，95（5）：46～48

40 X.H.Zhang. Tribological performance of Ni/MoS_2 composite brush plating layer in vacuum. Wear，1992，157（2）：381～384

41 X.H.Jie，J.Xu. Research Progress of Brush Electroplating Techniques. Materials Review，1999，13（3）：26～28

42 W.J.Lin，J.X.Chen，J.Z.Chen. Composite Brush-Plated Coating with Application in the Die Industries. Metal Finishing，1998，96（5）：3～5

43 Q.Hong，G.Yao，S.Chen. Development of Iron Matrix Anti-friction Composite Coatings. Metal Finishing，1998，96（10）：3～5

44 K.R.Murali，V.Subramanian，A.S.Lakshmanan. CdSe Septum Cell as a Potential Solar Electric Charger for Storage Cells. Transactions of the SAEST，1997，32（1）：1～4

45 M.Q.Li，M.L.Li，S.K.Wang. Effect of Rare Earth on the Quality of Brush-Plated Coating. Journal of Rare Earths，1997，15（2）：139～144

46 涂伟毅，徐滨士，董世运．复合电沉积机理现状及对纳米复合电刷镀机理研究的启示．中国表面工程，2003，



16 (4): 1~6

47 涂伟毅，徐滨士，蒋斌，董世运．n-Al_2O_3/Ni 电刷镀复合镀层组织与沉积机理．材料工程，2003，7：31~35

48 涂伟毅，徐滨士，蒋斌．n-SiO_2/Ni 电刷镀复合镀层的组织和沉积机理．材料研究学报，2003，10（5）：530~536

49 徐滨士，董世运，涂伟毅．纳米颗粒对镍刷镀层组织及性能的影响．中国有色金属学报，2004，(3)：

50 徐滨士，马世宁．在金属基体上电刷镀纳米颗粒复合镀层的方法．专利号：02101195.8，2003，6

51 徐滨士．纳米表面工程．北京：化学工业出版社，2004

52 徐滨士．表面工程与维修．北京：机械工业出版社，1996

53 徐滨士．表面工程新技术．北京：机械工业出版社，2002

54 徐滨士．21 世纪热喷涂材料及应用．稀有金属材料及工程，2000（1），488~495

55 徐滨士，欧忠文，马世宁等．纳米表面工程．中国机械工程．2000（6），Vol11，707~712

56 D.G.Atteridge，R.Davis，M.Becker etc.Twin wire arc and high-energy plasma spray coating using nanometer scale WC/Co in powder-filled cored wire.Thermal Spraying Processing of Nanoscale Materials.Quebec City，15~20 August 1999，41

57 M.Gell，E.H.Jordan，Y.H.Sohn，D.Goberman，L.Shaw，T.D.Xiao.Development and implementation of plasma sprayed nanostructured ceramic coatings.Surface and Coatings Technology.（2001）146~147：48~54

58 Yingchun Zhu，Chuanxian Ding.Characterization of plasma sprayed nano-titania coatings by impedance spectroscopy.Journal of the European Ceramic Society.（2000）20：127~132

59 R.S.Lima，A.Kucuk，C.C.Berndt.Integrity of nanostructured partially stabilized zirconia after plasma spray processing.Materials Science and Engineering.（2001）A313：75~82

60 Leon L.Shaw，U，Daniel Goberman，Ruiming Ren，Maurice Gell，Stephen Jiang，You Wang，T.Danny Xiao，Peter R.Strutt.The dependency of microstructure and properties of nanostructured coatings on plasma spray conditions.Surface and Coatings Technology（2000）130：1~8

61 祝迎春，黄民辉，常程康，丁传贤．等离子喷涂过程中纳米氧化钛的结构变化研究．无机材料学报，1998.12 Vol.13，No.6：923~926

62 何峰，张正义，肖耀福．润滑与密封，1997，5，P65

63 王光彬．涂料与涂装技术．北京：国防工业出版社，1994

64 周馨我．功能材料学．北京：北京理工大学出版社，2002

65 张立德，牟季美．纳米材料和纳米结构．北京：科学出版社，2001

66 张玉龙，李长德．纳米技术与纳米塑料．北京：轻工业出版社，2002

67 张立德．纳米材料．北京：化学工业出版社，2000

68 周树学，武利民．纳米涂料制备技术及其系列化产品研究开发．材料导报．Vol16，No.3，2002

69 吴行．镍基电磁屏蔽涂料的研究．功能材料，2001，2，P19

70 竺玉书．纳米材料在涂料中的应用．涂料工业，2000，9，P3

71 张东兴，顾大明．纳米技术与涂料．全国第二届纳米材料和技术应用会议论文集．北京：中国材料研究学会出版部，2001，P94

72 武利民，周树学．纳米材料在涂料中的应用研究．全国第二届纳米材料和技术应用会议论文集．北京：中国材料研究学会出版部，2001，P36

73 刘福春，韩恩厚，柯伟．纳米复合涂料研究进展．材料保护，2001，34（2），P1

74 国家中长期科学与技术发展规划战略研究课题组．国家中长期科学与技术发展规划战略研究《制造业发展科技问题研究》分课题——“机械装备的自修复与再制造”草案，2003

75 徐滨士．绿色再制造工程及其在我国应用的前景．中国工程院咨询项目——工程科技与发展战略咨询报告集，2001

76 董伟达．金属磨损自修复材料．汽车工艺与材料，2003，5

77 徐滨士．纳米表面工程．北京：化学工业出版社，2004

78 徐滨士．装备维修工程的新进展——再制造工程．总装科技委 2000 年年会论文集，2000

79 《废旧机电产品资源化》项目组．中国工程院《废旧机电产品资源化》咨询项目报告，2003

80 Materials Research to Meet 21st Century Defense Needs.National Research Council's Report，The Department of Defense（DoD），2003

81 欧忠文．基于原位合成方法的超分散稳定纳米组元的制备及其摩擦学特性．重庆大学博士论文，重庆：2003

82 胡寿松．飞机自修复技术的发展态势．航空科学技术，2（1995）P.35~38

83 陶宝祺，梁大开，熊克，袁慎芳．形状记忆合金增强智能复合材料结构的自诊断、自修复功能的研究．航空学报，Vol.19，No.2（1998），P.250~252

84 徐滨士，马世宁，朱胜，梁秀兵．军用纳米表面工程．总装科技委 2002 年年会论文集，P.182~188

85 欧忠文，徐滨士，丁培道等．纳米润滑材料应用研究进展．材料导报，2000，14（8）：28~31

86 乔玉林，徐滨士，马世宁等．装面修饰的硼酸盐润滑油漆加剂与 P-N 型添加剂复配体系的协调效应．石油炼制与化工，2002，33（8）：34

87 欧忠文，徐滨士，马世宁等．磨损部件自修复原理与纳米润滑材料的自修复设计构思．表面技术，2001，30（6）：47~50

88 欧忠文，刘维民，徐滨士等．油性介质中分散稳定的纳米硫属化合物的合成方法．CN Patent 01124442.9，2001

89 Lu L，Sui M L，Lu K.Superlastic extensibility of nanocrystalline copper at room temperature.Science.2000，287：1465~1466

90 欧忠文，刘维民，徐滨士等．超分散稳定剂的合成方法．CN Patent 01125113，2001

91 刘维民，薛群基．摩擦学研究及发展趋势．中国机械工程，2000，11（1、2）：77~80

92 Delfort B，Born M，Daoudal B，et al.Colloid thiophosphorous calcium salt as antiwear additive．Lubr.Sci.1996，8（2）：129~143

93 Qiu Sunqing，Dong Junxiu，Cheng Guoxu.A review of ultrafine particles as antiwar additive and friction modifiers in lubrication oils.Lubrication science.1999，11（3）：217~226

94 Nakahara T.Effect of molybdenum sulfide dispersed in oil on friction in journal bearings.Toraiborojisuto.1991，289：95~01（in Japanese）

95 于志民．一种纳米金属微粉的抗磨润滑剂．CN Patent 1 206 737，1999

96 杨海滨．多功能润滑油添加剂及其制作方法．CN Patent



1 255 532，2000

97 何峰，张正义，肖耀福，王润．新一代润滑剂——超细金属粉固体润滑剂．润滑与密封，1997，(5)：65～66

98 Xu Tao，Zhao Jiazheng，Xu Kang. The ball-bearing effect of diamond nanoparticles as an oil additive. J Phys. D：Appl. 1996，29：2 932～2 938

99 阎逢元，薛群基．C60/C70作为润滑油添加剂的摩擦学行为．摩擦学学报，1993，13 (1)：59～63

100 李积彬，李瀚，孙伟安．C_{60}的摩擦学特性研究．摩擦学学报，2000，20 (4)：307～309

101 T Hisakado，Kanno A. Effects of fullerene on the friction and wear characteristic of ceramics in ethanol. Tribology International. 1999，32：413～420

102 段标．聚合物微球润滑添加剂的合成及摩擦学特性的研究．博士学位论文．武汉：华中理工大学，1997：1～80

103 雷红．水溶性富勒烯共聚物纳米微球润滑添加剂的合成及其摩擦学特殊性研究．博士学位论文．武汉：华中理工大学，2000：1～85

104 胡泽善．纳米粒子及烷氧基硼酸盐润滑油抗磨减摩添加剂的研究．博士后工作报告．重庆：解放军后勤工程学院．1998：1～100

105 胡泽善，欧忠文，陈国需等．油溶性硼酸钠的制备及其抗磨减摩性能．摩擦学学报，2001，21 (4)：279～282

106 Z S Hu，J X Dong，Z W Ou，et al. Preparation of beryllium borate with supercritical carbon dioxide drying. Powder Technology. 2000，114 (1～3)：163～165

107 J X Dong，Z S Hu，A Study of the anti-wear and friction-reducing properties of the lubricant additive，nanometer zinc borate. Tribology Int. 1998，31 (5)：219～223

108 Z S Hu，J X Dong. Study on antiwear and reducing friction additive of nanometer titanium borate. Wear. 1998，216：87～91

109 胡泽善，王立光，陈国需等．十二烷基硼酸锌的合成及其抗磨减摩性能研究．摩擦学学报，2000，20 (2)：150～152

110 胡泽善，王立光，黄令等．纳米硼酸铜颗粒的制备及其用作润滑油添加剂的摩擦学性能．摩擦学报，2000，2 (4)：292～295

111 叶毅，董俊修，陈波水等．纳米硼酸镧对润滑油抗磨性能影响的研究．润滑与密封，2000 (2)：22～24

112 张治军．表面修饰纳米微粒的化学制备及摩擦学行为的研究．博士学位论文．甘肃兰州：中国科学院兰州化学物理研究所，1996：1～70

113 梁起，张治军，薛群基．$LaPO_4$纳米微粒的制备及表征．物理化学学报，1998，14 (10)：945～949

114 陈爽．表面修饰纳米微粒的制备、结构表征及摩擦学性能研究．博士学位论文．甘肃兰州：中国科学院兰州化学物理研究所，2000：1～150

115 Shuang Chen，Weimin Lui，Laigui Yu. Preparation of DDP-coated PbS nanoparticles and investigation of the antiwear ability of the prepared nanoparticles as additive in liquid paraffin. Wear. 1998，218：153～158

116 Shuang Chen，Weimin Lui，Laigui Yu. Study on the structure of PbS nanoparticles coated with dialkyldithiophosphate. J. Mater. Res. 1999，14：2 147～2 151

117 陈爽，刘维民．DDP表面修饰PbS纳米微粒的合成及结构表征．化学物理学报，1999，12 (1)：103～106

118 Shuang Chen，Weimin Lui，Laigui Yu. Preparation and thermal stability of the coated ZnS nanoparticles. The Fifth IUMRS International Conference on Advanced Materials. 1999，Beijing，630～632

119 Weimin Lui，Shuang Chen. Study on the tribological behaviour of the surface-modified ZnS nanoparticles in liquid paraffin. Wear. 2000，238：120～124

120 周静芳．油溶性纳米微粒的制备及作为润滑油添加剂的摩擦学性能研究．中国科学院兰州化学物理研究所博士论文．兰州：2000

121 孙磊，周静芳，张治军等．季铵盐修饰的磷钼酸铵纳米微粒作用液体石蜡添加剂的摩擦学性能．摩擦学学报，2001，21 (3)：196～200

122 陈爽，刘维民，欧忠文等．油酸表面修饰PbO纳米微粒作为润滑油添加剂的摩擦学性能研究．摩擦学学报，2001，21 (5)：344～347

123 高永建．水基抗磨减摩添加剂的合成及摩擦学行为和作用机理研究．中国科学院兰州化学物理研究所博士论文．甘肃兰州，1999

124 钱苗根．材料表面技术及其应用手册．北京：机械工业出版社，1998，p700.

125 W.G.Zhang，W.M.Liu，Q.J.Xue. Mater. Res. Bull.，2001，36 (11)：1903

126 刘维民，张文光，张兆敏；李斌，买光昕．二氧化钛薄膜材料的制备及其摩擦学研究．摩擦学学报，1999，19 (2)：166

127 W.G.Zhang，W.M.Liu. J. Am. Ceram. Soc.，2002，85 (5)：(In Press)

128 W.G.Zhang，W.M.Liu，C.T.Wang. Appl. Surf. Sci.，2001，185 (1～2)：34

129 D.J.Taylor，P.F.Fleig，S.T.Schwab，R.A.Page. Surf. Coat. Tech.，1999，120&121：465

130 董海军，王三民，李建华．超固体润滑及其在微机械电子系统中的应用前景．机械科学与技术，2002，21 (2)：266

131 陈秀琴，杨少明．提高硅酸盐无机高分子漆料耐水性能的途径．涂料工业，1995，(5)：3

132 唐毅，张应霖，张建强等．纳米高温耐磨复合涂层的性能研究．机械工程材料，2002，26 (10)：38

133 许育东，刘宁，曾庆梅等．纳米TiN改性金属陶瓷刀具的磨损性能研究．机械工程材料，2002，26 (6)：28

134 涂江平、张孝彬、郭绍仪．国家自然科学基金资助纳米科技研究成果汇编：438，2001

135 周峰，陈淼，刘维民．硅表面聚苯乙烯自组装超薄膜的制备及摩擦磨损性能研究．摩擦学学报，2002，22 (2)：81

136 陈云霞，冯治中，刘维民．纳米MoS_2薄膜的浸涂-热解法制备和摩擦学性能研究．摩擦学学报，2002，22 (2)：85

137 陈卫祥，甘海洋，涂江平等．Ni-P-纳米碳管化学复合镀层的摩擦磨损特性．摩擦学学报，2002，22 (4)：241

138 Strock E.J Therm. Spray Techn.，1998，7 (3)：415

139 欧忠文，徐滨士，马世宁等．徐滨士院士科研文选．北京：机械工业出版社，2001

140 欧忠文，刘维民，徐滨士，马世宁，丁培道．材料表面摩擦学设计新方法——纳米结构耐磨涂层的组装．功能材料，2002，(2)：19～20

141 欧忠文，徐滨士，马世宁，丁培道，刘维民．纳米表面工程中的纳米结构涂层组装．机械工程学报，2002，



38 (6): 5~10

142 Kear B H, Skandan G, Sadang R.J Therm.Spray Techn., 1998, 7 (3): 412

143 Cantor B.J Metastable And Nanocrystallines Materials, 1999, 1: 143~152

144 徐龙堂, 徐滨士, 周美玲等. 电刷镀镍镍包纳米 Al_2O_3 颗粒复合镀层微动磨损性能研究. 摩擦学学报, 2001, 21 (1): 24

145 Lee S W, Park J M.J Therm.Spray Techn., 1998, 7 (3): 437

146 M Hirano, K Shinjo.Phys.Rev.B, 1990, 41: 11837

147 K Shinjo, M Hirano.Surface Science, 1993, 283: 473

148 Briscoe H.Tribology Int., 1990, 23: 67

149 任嗣利, 杨生荣, 张俊彦等. 自组装单分子膜的摩擦学研究进展. 摩擦学学报, 2000, 20 (5): 395

150 Carpic K W, Salmeron M.Scatching the surface: fundamental investigation of the tribology with atomic force microscope.Chem.Rev., 1997, 97: 1163

151 陈云霞, 周金芳, 刘维民. TiO_2-ZrO_2 复合薄膜的制备和摩擦学性能. 材料研究学报, 2002, 16 (3): 279

152 余来贵. 高水英, 分子沉积聚合物膜的制备及其摩擦学性能研究. 化学物理学报, 2002, 15 (2): 132

153 邵鑫, 毛绍兰等. 耐高温胶粘剂的研究发展概况. 中国胶粘剂, 1998, 7 (6): 25

154 曲春艳. 高温固化结构胶粘剂现状及发展. 化学与粘合, 1999, (2): 85

155 龚云表. 实用粘接手册. 上海: 上海教育出版社, 1995

156 张斌. 液体端羟基丁腈橡胶增韧环氧树脂胶粘剂的研究. 中国胶粘剂, 1995, 5 (3): 3

157 王超等. 耐高温环氧树脂胶粘剂的研制. 中国胶粘剂, 1998, 8 (3): 12

158 赵石林. 聚酰亚胺/环氧树脂共混胶粘剂的热性能分析. 粘接, 2001, (4)

159 张凤桐. 新型酚醛树脂及其复合材料国内外发展概况. 热固性树脂, 1998, (4): 47

160 王超. 有机硅改性酚醛树脂-丁腈胶粘剂的研究. 中国胶粘剂, 1997, 6 (1): 14

161 邵鑫等. 耐高温胶粘剂的研究发展概况. 中国胶粘剂, 1998, 7 (6): 25

162 罗忠富. 无机纳米粒子填充聚合物的研究进展. 功能高分子学报, 1998, 11 (4)

163 孙勤良. 环氧树脂胶粘剂及其应用概况. 热固性树脂, 1998, (1): 53

164 曾戎. 高分子纳米复合材料研究进展. 宇航材料, 1991, (1)

165 陈艳. 聚酰亚胺/二氧化硅纳米复合材料的研究. 高分子学报, 1997, (2)

166 张晔. 纳米 TIO_2-甲基丙烯酸甲酯聚合物均匀分散系的置备和结构. 材料研究学报, 1998, 12 (3)

167 徐群华等. 纳米二氧化钛增强增韧不饱和聚酯树脂的研究. 高分子材料科学与工程, 2001, 11 (2)

168 田军. 端羟基聚二甲基硅氧烷/蓖麻油改性聚氨酯嵌段共聚物的研究. 高分子材料科学与工程, 1998, 14 (6): 38

169 鲁照玲. 环氧改性有机硅树脂的合成. 涂料工业, 1999 (4): 1

170 黄月文. 有机硅在涂料工业中的应用. 涂料工业, 2000 (1): 35~38

171 徐国财等. 纳米复合材料. 北京: 化学工业出版社, 2002, 3

172 徐滨士, 原津萍. 表面粘涂技术的应用及发展, 中国表面工程, 2001

173 S.Veprek, S.Reiprich, L.Shizhi, Appl.Phs.Lett.66 (1995) 2640

174 S.Veprek, S.Reiprich, Thin Solid Films 268 (1996) 64

175 S.Veprek, Thin Solid Films 317 (1998) 449

176 S.Veprek, J.Vac.Sci.Technol.A 17 (5) (1999) 2401

177 S.Veprek, P.Nelsladek, A.Niederhofer, F.Glatz, M.Jilek, M.Sima, Surf.Coat.Technol.109 (1998) 138

178 S.Veprek, A.S.Argon, Surf.Coat.Technol.142~144 (2001) P175

179 S.Veprek, A.Niederhofer, K.Moto, Surf.Coat.Technol. 133~134 (2000) 152

180 A.Niederhofer, P.Nesladek, H.D.Mannling, S.Veprek, M.Jilek, Surf.Coat.Technol.120~121 (1999) 173

181 C.Metterer, P.H.Mayrhofer.M.Beschliesser, Surf.Coat.Technol.121 (1999) 405

182 J.Musil, P.Zeman, H.Hrupby, P.Mayrrhofer, Surf.Coat.Technol.121 (1999) 179

183 J.Musil, Surf.Coat.Technol.125 (2000) 322

184 J.Musil, P.Karvankva, J.Kasl, Surf.Coat.Technol.139 (2001) 101

185 J.Musil, J.Vlcek, Surf.Coat.Technol.142~144 (2001) 557

186 J.S.Yoon, H.Y.Lee, J.G.Han, S.H.Yang, J.Musil, Surf.Coat.Technol.142~144 (2001) 596

187 J.Patschder, T.Zehnder, M.Deserens, Surf.Coat.Technol. 146~147 (2001) 201

188 M.Diserens, J.Patscheider, F.Levy, Surf.Coat.Technol. 120~121 (1999) 158

189 Y.H.Chen, K.W.Lee, W.A.Chiou, Y.W.Chung, L.M.Keer, Surf.Coat.Technol.146~147 (2001) 209

190 Y.Ding, Z.Farhat, D.O.Northwood, A.T.Alpas, Surf.Coat.Technol.68 (1994) 459

191 M.B.Daia, P Aubert, S.Labdi, C.Le Paven-Thivet, P.Houdy, J.L.Bozet, Surf.Coat.Technol.125 (2001) 196

192 E.Ribeiro, A.Malczyk, S.Carvalho, Surf.Coat.Technol. 151~152 (2002) 515

193 F.Vaz, L.Rebouta, S.Ramos, M.F.da Silva, Surf.Coat.Technol.108~109 (1998) 236

194 F.Vaz, L.Rebouta, Surf.Coat.Technol.120~121 (1999) 166

195 F.Vaz, L.Rebouta, Surf.Coat.Technol.133~134 (2000) 307

196 S.Carvalho, F.Vaz, L.Rebouta, D.Schneider, Surf.Coat.Technol.120~121 (1999) 184

197 P.Holubar, M.Jilek, M.Sima, Surf.Coat.Technol.120~121 (1999) 184

198 C.Louro, A.Cavaleiro, Surf.Coat.Technol.123 (2000) 192

199 A.Voevodin, S.V.Prasad, S.Zabinski, J.Appl.Phys.Lett. 82 (1997) 855

200 P.J.Kelly, R.D.arnell, J.Vac.Sci.Technol.A 16 (1998) 2858

201 A.Leyland, A.Matthews, Wear 246 (2000) 1

202 B.G.Kim, Y.W.Lee, J.W.Lee, Y.Choi, Surf.Coat.Technol.151~152 (2002) 26

203 A.Düke, N.Gamer, W.Gesatzke, M Grepentrog.W.Österle, M.Sahre, Surf.Coat.Technol.142~144 (2001) 579

204 C.C.Chen, J.Shi, M.Hashimoto, Surf.Coat.Technol.151~



152 (2002) 59

205 李成明，曹尔研等．现代表面工程技术．太原：山西科学出版社，2002，27～31

206 Zhang C H, Luo J B, Li W Z, and Chen D R, Mechanical properties of nanocomposite TiN/Si3N4 films synthesized by ion beam assisted deposition (IBAD), ASME J.Tribol., 2003, 125: 445～447.

207 J.S.Yoon, H.Y.Lee, J.G.Han, J.Musil.The effect of Al composition on the microstructure and mechanical properties of WC-TiAlN superhard composite coating., Surface and Coatings Technology, 142～144 (2001): 596～602.

208 Lu K, Lu J.J Mater Sci Tech.1999, 15 (3): 193

209 Lu K, Lu J.Mater Sci Eng A.2004

210 Lu J.Proc.4th Inter Conf on Residual Stresses. Baltimore, 1994, 1154

211 卢柯，吕坚．一种金属材料表面纳米层的制备方法．中国发明专利.1999（申请号：99122670.4）

212 雍兴平，刘刚，吕坚，卢柯．低碳钢表面纳米化处理及结构特征．金属学报，2002，38 (2): 157

213 Zhang H W, Hei Z K, Liu G, et al.Acta Mater.2003, 51: 1871

214 Yong X P, Liu G, Lu J, Lu K.J Mater Sci Tech.2003, 19 (1): 1

215 Liu G, Lu J, Lu K.Mater Sci Eng.2000, A286: 91

216 冯淦，石连捷，吕坚，卢柯．低碳钢超声喷丸表面纳米化的研究．金属学报，2000，36 (3): 300

217 Tao N R, Sui M L, Lu K, Lu J.Nanostruc Mater.1999, 11 (4): 443

218 Liu G, Wang S C, Lou X F, et al.Scr Mater.2001, 44 (8/9): 1791

219 Tao N R, Wang Z B, Tong W P, et al.Acta Mater.2002, 50 (18): 4603

220 Wu X, Tao N, Hong Y, et al.Acta Mater.2002, 50 (8): 2075

221 王科，刘刚，许井社等．表面机械研磨诱导AISI 304不锈钢表层纳米化 Ⅰ．组织与性能．全国第三届纳米材料和技术应用会议论文集，南京，2003，651

222 张洪旺，刘刚，黑祖昆等．SS400钢对接接头表面纳米化及其对疲劳强度的影响，金属学报，2003，39 (4): 342

223 王振波，雍兴平，陶乃镕等．SS400钢对接接头表面纳米化及其对疲劳强度的影响．金属学报，2002，37 (12): 1251

224 Tong W P, Tao N R, Wang Z B, et al.Science, 2003, 299: 686

225 Tong W P, Tao N R, Wang Z B, et al.7th Inter Conf on Nanostructured Materials, Wiesbaden, Germany, 2004 (accepted)

226 Wang Z B, Tao N R, Tong W P, et al.Acta Mater.2003, 51: 4319

227 Zhang H W, Wang L, Hei Z K, et al.Z.Metallka., 2003, 94: 1143



第 14 篇

封 存 与 包 装

主 编 梁志杰

编 写 梁志杰 黄 琪 黄 琨

审 稿 中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会



第1章 概　　述

1 封存与包装的意义

1.1 含义

根据 GB/T 4122《包装通用术语》，防锈包装（rustproof packaging）是指为防止内装物锈蚀采取一定防护措施的包装。如在产品表面涂刷防锈油（脂）或用气相防锈塑料薄膜或气相防锈纸包封产品等。

金属在大气中由于氧、水分及其他杂质发生化学或电化学作用而引起的材料变质和破坏的现象称为锈蚀。锈蚀产物即锈层的结构是疏松多孔的，易吸收空气中的水分及其他腐蚀介质，使底材继续遭受腐蚀破坏。

1.2 封存包装的重要性

防锈封存包装是防护金属制品在储存、运输等流通过程中不致发生锈蚀的方法。

金属制品因锈蚀而带来的损失是相当惊人的。据美国国家标准局的锈蚀损失调查报告，1975 年因腐蚀造成的经济损失可达 700 亿美元，1982 年因腐蚀损失达 1 260 亿美元，远远超过了美国全年旱灾、火灾、地震、车祸等所造成的损失的总和。而其中可避免的锈蚀损失达 100 亿美元，这个损失也超过了其他自然灾害损失的总和。

金属锈蚀会严重破坏金属制品，使金属制品丧失使用价值。机电产品对防锈的要求尤为严格，如有些机电产品的精度要求很高，轻微的锈蚀也足以影响它的加工精度与使用性能，锈蚀严重时将会使产品失去使用价值而报废，造成经济上的损失。

金属腐蚀不仅给国民经济造成巨大的经济损失，甚至带来灾难性事故，浪费宝贵的资源与能源，而且污染环境。

所以，研究金属防腐蚀技术，搞好金属制品的防锈封存、包装具有非常重要的意义。

2 封存与包装原理

2.1 影响金属制品锈蚀的原因

金属制品的锈蚀是指制品所用的金属材料与它所接触的气体、液体发生化学或电化学反应而引起的材料变质和破坏的一种形式。

影响金属制品锈蚀的主要原因有以下几种。

（1）金属材料的性质

金属制品多采用铸铁、碳钢、铜合金、铝等金属材料制造，这些材料中使用最多的是铸铁与碳钢，其耐蚀性较差。

铸铁和碳钢都是铁碳合金，在大气中的锈蚀产物是铁的氧化物（见图 14.1-1），其组织疏松，不能起保护作用。

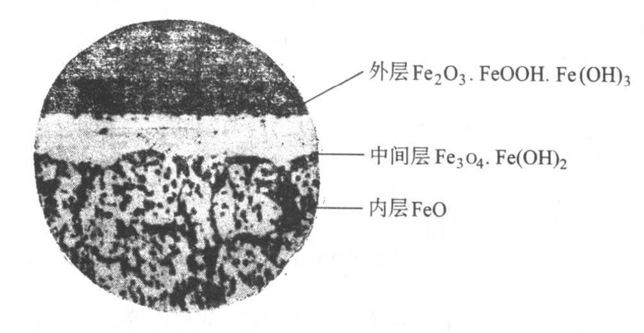


图 14.1-1　铁的氧化物组织

此外，铁在电解液中，二价铁离子（Fe^{2+}）能被氧化为三价铁离子（Fe^{3+}），而三价铁离子本身具有阴性去极化作用，这就使锈蚀的电化学过程更容易进行，也就是说更容易锈蚀了。

作为工业用铸铁和碳钢都含有一定量的杂质，这些杂质的存在一定程度上会影响金属的锈蚀速度。大气锈蚀试验表明铸铁的锈蚀速度高达 200 μm/a。

低合金钢中含有铬等元素，所以其耐锈蚀性能比铸铁和碳钢好。

黄铜、青铜等铜合金，由于电极电位较高，所以不易发生锈蚀。

铝及铝合金虽然电极电位低，但由于在大气中能很快生成致密的有着良好保护作用的氧化膜（Al_2O_3、$Al_2O_3 \cdot H_2O$），所以铝及其合金也表现出具有较好的耐锈蚀性。

（2）表面加工状态及机械因素

加工方法与表面粗糙度对金属制品裸露面的锈蚀速度都有一定影响，如粗车加工或喷丸处理的金属表面，一般粗糙面容易积水积尘而构成氧的浓差电池，导致表面锈蚀速度加快。相反，经精加工后金属表面不易积水吸尘，因而锈蚀速度也就相对减缓了。

固体材料表面总有自发吸附外来介质的趋势，即使磨得平滑如镜的金属表面，从原子尺度看仍是十分粗糙的。不是理想的晶面，而是存在着各种缺陷，如平台、台阶、台阶拐弯处的扭折、位错，多层原子形成的“峰”与“谷”以及表面杂质和吸附原子等。

固体表面的不均匀性会导致固体表面处于不平衡环境中，使表面层具有过剩自由能。从热力学的观点出发，为使表面能降低，固体表面会自发地利用其未饱和的自由价来捕获气相或液相中的分子，使之在固体表面上聚集，从而构成氧气的浓差电池，引起金属材料锈蚀。

另外，有些金属制品经锻、焊、热处理或拉、压、弯加工后引起金属内部应力变化，这种机械因素也会促进金属的锈蚀，这种锈蚀通常称为“应力锈蚀”。

（3）防锈预处理因素

1）防锈封存前清洗不干净　金属制品在加工和装配过程中不可避免地会沾污手汗以及水、酸、盐等物质。在装配之前若清洗不干净，这些锈蚀介质就会滞留在金属表面，即使涂上除锈油脂将其埋盖在里层，这些腐蚀介质依然还会引起锈蚀作用。

2）热处理残盐清理不干净　金属制品经热处理加工后表面残盐的清理一般比较困难，若处理不干净，残盐及其他介质滞留在金属表面也会加速锈蚀。

3）防锈材料变质或质量不好　有些防锈材料变质或本身质量不合格，若使用了这些防锈材料，不仅不能起防锈作用，还会带来严重的锈蚀。

4）超期储存　防锈材料都是有一定的防锈有效期的，若超过了防锈有效期，就会失去防锈作用，所以金属制品的储存期，若超过了防锈材料的有效储存期，就应进行重新防锈处理，若不及时重新处理，也会导致金属制品锈蚀。

（4）流通环境因素

流通环境因素主要是指储运过程中大气温度、湿度的变化以及大气中的有害物质（如二氧化硫、氯化物等），这些环境因素也是影响金属制品锈蚀的重要原因。

1）大气湿度　金属锈蚀的首要条件是在金属表面形成水膜，水膜是由于大气中的水分吸附在金属表面而形成的，大气湿度越大，形成水膜的速度就越快。另外，金属材料都有它的锈蚀临界湿度（就是金属在大于此湿度时，其锈蚀速度将会突然加剧），一旦大气的相对湿度大于金属的锈蚀临界湿度，金属的锈蚀速度就会明显加快，这主要是随着相对湿度的增大，金属表面吸附的水膜厚度逐渐增厚，致使锈蚀速度加快。

铸件与碳钢的锈蚀临界湿度为60%～65%，金属制品的流通环境相对湿度一般为60%～95%，所以，金属制品若不及时进行防锈处理或处理不妥，就很容易造成产品锈蚀。

2）大气成分与清洁度　工业区的大气常含有各种腐蚀性气体和灰尘，这些有害物质沾附在金属表面会加速金属的锈蚀。

大气中的主要有害物质有二氧化硫、氧化物等。二氧化硫主要来源于煤的燃烧，大气中的二氧化硫（SO_2）与空气中的氧起作用会生成三氧化硫 SO_3，三氧化硫与潮湿大气中的水分作用而生成硫酸，硫酸是一种强酸，对金属的锈蚀促进作用很大。

化学工业区的大气中常含有氯化物，近海地区的大气中常含有氯化钠微粒，这些氯化物有害物质与二氧化硫一样，都是金属锈蚀的主要介质。

大气中的尘埃落在金属表面，形成沉积腐蚀也会促进金属锈蚀。

3）大气温度　金属锈蚀速度随着温度的升高而加快，因为气温升高加速了锈蚀的电化学反应，特别是湿度大的雨季，温度对锈蚀速度的影响尤为明显。

4）雨水　雨水的冲淋作用会破坏防锈涂层，另外雨水中常溶解有大气中的有害成分，容易造成金属材料的锈蚀。

5）微生物　在湿热条件下，一些无防霉作用的防锈材料表面容易生长和繁殖微生物，这些微生物的代谢产物多为酸性物质，如蚁酸等介质，也会导致金属制品锈蚀。

2.2　防锈技术

如果人为地将腐蚀性环境与材料隔离，即可有效防止金属腐蚀过程的产生和发展。目前常用的防锈技术从防锈封存和环境处理两方面入手，采取相应措施（见图 14.1-2），已取得了显著效果。

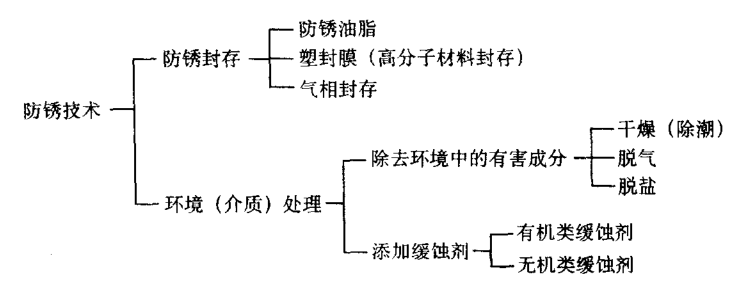


图 14.1-2　常用防锈技术

防锈技术按方法分主要有四类。

1）采用涂覆含有防锈添加剂的油脂或高分子成膜物，防止外界水分及其他腐蚀介质直接接触金属表面。

2）在包装容器内放入对金属起缓蚀作用的气相缓蚀剂。

3）在包装容器内加入干燥剂，人为降低包装容器内的相对湿度，使金属制品处于金属临界湿度以下。

4）在包装容器内充入隋性气体，如氮气、一氧化碳等，从而使金属材料得到保护。

这四种方法可以单独使用，也可以组合使用，具体采用的方法由金属制品的防锈要求确定。

按材料类别主要分为水基性防锈剂、防锈油脂类、气相防锈剂及可剥性塑料锈等四大类。

3　封存包装技术

3.1　技术要求

防锈封存包装作业应在清洁的环境中进行；操作过程应连续，如中断必须采取暂时性的防锈处理。

制品的零、部件组装前应清洗干净；精加工面应避免用裸手接触，以防手汗污染。

制品所用的防锈封存包装材料，其质量必须符合有关标准规定。

需进行防锈处理的制品，如处于热状态时，应冷却到接近室温后再进行处理，以避免防锈剂受热流失或分解。

涂覆防锈剂的制品，如需包贴内包装材料时，应采用中性、干燥、清洁的包装材料；不进行防锈处理的制品，在进行直接包装时，应注意防止接触腐蚀和气氛腐蚀。

凡采用水基或油脂类防锈剂进行防锈处理的制品，在启封使用时原则上应去除防锈剂，如果再涂覆或去除防锈剂会影响制品的性能，则应考虑不使用该类材料防锈。

制品在进行防锈封存包装前，如发现锈蚀应进行除锈处理，除锈后的合格品再进行清洗、干燥和防锈封存与包装。

3.2　防锈封存包装的等级

防锈封存包装的等级是根据防锈期长短来划分的，在 GB/T 4879—1999《防锈包装》中，将防锈包装分为 A、B、C、D 四个等级，见表 14.1-1。

表 14.1-1　防锈包装等级

级别	防锈年限/a	适用范围	防锈包装要求	
			清洗、干燥与防锈材料	防锈包装方法
A	3～5	适用于运输与储存期长的产品	1）制品表面经清洗、干燥后应完全无油污、汗迹及水痕 2）选用具有 3 年以上防锈期的防锈封存材料	1）防潮包装（干燥空气封存） 2）充氮包装 3）气相防锈材料包装 4）涂防锈油脂，再用膜包装 5）密封容器包装 6）可剥性塑料包装

续表 14.1-1

级别	防锈年限/a	适用范围	防锈包装要求	
			清洗、干燥与防锈材料	防锈包装方法
B	2~3	适用于运输与储存期较长的产品	1）制品表面经清洗、干燥后应无油污及汗迹 2）选用具有2年以上防锈期的防锈封存材料	1）防潮包装（干燥空气封存） 2）充氮包装 3）气相防锈材料包装 4）涂防锈油脂，再用膜包装 5）密封容器包装 6）可剥性塑料包装
C	1~2	适用于运输与储存期较短的产品	1）制品经清洗、干燥后应无油污及汗迹 2）选用具有1年以上防锈期的防锈封存材料	1）涂覆防锈油脂 2）气相防锈材料 3）一般防湿、防水包装
D	0.5~1	适用于运输与储存期短的产品	1）制品经清洗、干燥后无油污、允许残留少量油迹 2）选用具有半年以上防锈期的防锈材料包装	1）涂覆防锈油脂 2）气相防锈材料 3）一般防湿、防水包装

3.3 防锈封存包装方法

防锈封存包装过程分为清洗、干燥、除锈及防锈封存与包装。

（1）清洗

金属制品表面常常粘附有灰尘、手汗、油迹等污物，这些污物若清洗不干净，往往会影响防锈包装质量，因此防锈封存包装过程的第一步关键工序为脱脂清洗。

1）金属制品清洗剂应具备的条件　对矿物油脂等应具有较强的溶解去除能力，对金属无腐蚀作用，且具有良好的化学稳定性，具有较强的挥发性且不残留在金属制品表面，对人体健康无害，货源丰富，价格便宜。

2）常用的金属制品清洗剂品种　常用的清洗剂主要有石油系清洗剂、水基金属清洗剂、碱性清洗剂、氯化烃清洗剂和有机溶剂清洗剂等。

① 石油系清洗剂。该类清洗剂主要包括溶剂汽油、溶剂煤油和专用商品清洗油。

专用商品清洗油有“防锈清洗油”“金属清洗油”“1＃、2＃、3＃工业洗涤溶剂油”、“清净润滑油”等。

② 水基金属清洗剂。目前各地均有生产，牌号很多，主要是利用清洗剂对油脂和污物的皂化润湿、乳化、渗透、卷离、分散和增溶等综合作用来实现脱脂。水基金属清洗剂主要由表面活性剂、碱性助洗剂及辅助添加剂等成分组成，表14.1-2列举了几种常见配方供参考。

表 14.1-2　水基金属清洗剂配方举例

序号	材料及配方	性能与用途	使用工艺
1	偏硅酸钠 8%~15% 硼酸钠 1%~3% 氢氧化钠 10%~20% 醚类表面活性剂 30%~40% 辅助添加剂 3%~5%	一般钢铁件脱脂清洗	1）使用前将双组分按1:1配制混合均匀并稀释至10%~20% 2）常温下采用浸洗或喷洗3~5 min的方法，加温至50℃左右效果更好 3）清洗之后及时干燥并防锈
2	碳酸钠 2.0%~2.5% 偏硅酸钠 1.0%~1.5% 硼酸钠 0.3%~0.7% 磷酸三钠 1.5%~2.0%	一般钢铁件脱脂清洗	同前者，时间为5~8 min，加温(55±5)℃

续表 14.1-2

序号	材料及配方	性能与用途	使用工艺
2	氢氧化钠 0.8%~1.0% 三聚磷酸钠 1.5%~2.0% 表面活性剂 1.0%~2.0% 添加剂 0.3%~0.5% 水 余量	一般钢铁件脱脂清洗	同前者，时间为5~8 min，加温(55±5)℃

③ 氯化烃清洗剂。主要有三氯乙烯、四氯乙烯、二氯甲烷、三氯三氟乙烷、甲基氯仿、四氯化碳等。但因氯化烃清洗剂对人体有害，已逐步被环保型清洗剂所取代。

④ 碱性清洗剂。碱性清洗剂主要由氢氧化钠、碳酸钠、水玻璃之类碱性物质配制而成，表14.1-3列举出几组配方供参考。

表 14.1-3　碱性清洗剂配方举例

序号	材料与配方	性能与用途	使用工艺
1	氢氧化钠 1%~2% 碳酸钠 5%~8% 水玻璃 3%~4% 水 余量	强碱性，适用于一般钢、铁件清洗	1）用热溶液(50~90℃)浸洗或喷洗5~10 min 2）漂洗之后要及时干燥并进行防锈处理
2	氢氧化钠 0.5%~1.5% 碳酸钠 2.5% 磷酸钠 3%~7% 水玻璃 1%~2% 水 余量	适用于钢、铁、铝、铜件清洗	1）用热溶液(50~70℃)浸洗或喷洗 2）漂洗之后要及时干燥并进行防锈处理
3	十二烷基硫酸钠 0.5% 油酸三乙醇胺 3% 苯甲酸钠 0.5% 水 余量	适用于钢、铁制件及铝合金制件	1）加热至90℃溶液中浸洗 2）漂洗后要及时干燥并进行防锈处理

⑤ 有机溶剂清洗剂。有机溶剂清洗剂常用的主要是乙醇、丙酮等易挥发溶剂。

3）常用的清洗方法　常用的清洗方法有浸洗、擦洗、喷淋清洗、超声波清洗、蒸汽脱脂清洗及电解清洗等。



不同清洗材料适用的清洗方法见表 14.1-4。

常用清洗剂的性能与使用对象见表 14.1-5。

表 14.1-4　不同清洗材料适用的清洗方法

清洗材料		清洗方法					
		浸洗	擦洗	喷淋清洗	超声波清洗	蒸汽脱脂清洗	电解清洗
石油系列清洗剂	120＃、160＃、200＃汽油溶剂	√	√				
	煤油溶剂	√	√	√	√		
	商用金属清洗油/防锈	√	√	√	√		
	Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ工业洗涤溶剂油	√	√	√	√		
	商用清洗润滑剂			√			
水基金属清洗剂		√	√	√	√		
氯化烃清洗剂						√	
碱性清洗剂		√	√	√	√		√
有机溶剂（如丙酮）		√					

注："√"表示适用该方法。

表 14.1-5　常用清洗剂的性能与使用对象

名　称		性　能	适 用 对 象
石油系清洗剂	120＃、160＃、200＃溶剂汽油	对各类油污均有较强的去除能力，挥发性强，清洗效果好，为防止凝露水导致金属制品锈蚀，清洗时需加入2%～5%置换型防锈油	黑色金属和有色金属
	溶剂煤油	对各类油污均可清洗，清洗能力比汽油差	黑色金属和有色金属
	专用商品清洗油	以汽油、煤油为基，添加防锈剂，清洗和防锈效果良好，使用方便	各种金属制品
	清洗润滑剂	清洗与润滑双重功效	电子产品的清洗与润滑
水基金属清洗剂		有较强的去污能力，一般稀释至3%～5%水溶液使用，效果同煤油清洗效果，使用安全，方便价廉	金属制品需选用不同品种
氯化烃清洗剂		溶解油污的能力很强，约为汽油的40倍，挥发快而不易燃	忌油制品
碱性清洗剂		去动、植物油污较好，去矿物油污效果差	不同金属制品需选用不同配方
有机溶剂		去污能力强，挥发快	清洗粘贴非金属材料或金属材料的金属表面

(2) 干燥

制品清洗后要及时干燥，以去除附着在制品表面的水分或溶剂，常用的干燥方法有压缩空气吹干法、烘干法、红外线干燥法、擦干法、滴干晾干法和脱水法等。

1) 压缩空气吹干法　用经过干燥净化处理后的清洁压缩空气吹干。

2) 烘干法　在烘箱或烘房内进行干燥。

3) 红外线干燥法　用红外灯或远红外线装置直接进行干燥。

4) 擦干法　用清洁、干燥的布擦干，注意不应将纤维织物残留在制品上。

5) 滴干晾干　用专用商品清洗油等具有防锈作用的清洗剂清洗的制品，用滴干、晾干法干燥。

6) 脱水法　经水基金属清洗剂清洗的制品要及时用脱



水油进行脱水干燥。

(3) 除锈

金属制品在加工、储运过程中由于各种因素难免会有锈蚀发生。为了保证防锈封存的可靠性，应对清洗干燥后的制品进行检查，并针对锈蚀制品进行适当的除锈处理。

1) 锈蚀的起因及分类 锈蚀是由于金属和它所处的环境介质之间发生化学、电化学或物理作用，引起金属的变质和破坏。腐蚀现象是十分普遍的，从热力学的观点出发，除了极少数金属外，一般材料发生腐蚀都是一个自发过程。

目前，材料大致可分为金属材料、非金属材料和复合材料三大类型。就材料腐蚀问题而言，材料腐蚀可分为金属腐蚀和非金属腐蚀两大类型。

金属锈蚀有不同的分类方法，大致有如下几种。

① 按腐蚀的原理不同分类

(a) 化学腐蚀。化学腐蚀是因金属表面与介质发生化学作用而引起的，其特点是在作用过程中没有电流产生。例如金属在干燥的气体中所发生的腐蚀和在不导电的有机液体中(如酒精、石油)发生的腐蚀，都属于化学腐蚀。

(b) 电化学腐蚀。在腐蚀进行过程中同时有腐蚀电流产生。例如大气腐蚀、海水腐蚀和土壤腐蚀等都属于电化学腐蚀。

但需要指出的是，有时很难把化学腐蚀与电化学腐蚀明确地区别开来，例如铁在水蒸气中的电化学腐蚀，在高温时却转化为化学腐蚀，而且很难明确找出其间的温度界限。

② 按锈蚀破坏形式分类

(a) 均匀腐蚀。腐蚀作用均匀地分布在整个金属表面上。这类腐蚀虽然造成损害，但相对来说其危害性没有局部腐蚀那样严重。

(b) 局部腐蚀。这类腐蚀集中在某一特定的区域上，而表面的其他部分却几乎没有发生腐蚀。这类腐蚀造成的危害可能比均匀腐蚀更大些。局部腐蚀又有不同的类型，主要有电偶腐蚀、缝隙腐蚀、孔蚀、晶间腐蚀、选择性腐蚀、磨损腐蚀、应力腐蚀、氢脆和腐蚀疲劳等。

③ 按照具体的腐蚀环境分类

(a) 大气腐蚀。即金属在大气及任何潮湿气体中的腐蚀。这是最普遍的腐蚀，因为绝大多数金属结构是在大气条件下使用的。

(b) 电解质溶液中的腐蚀。即天然水和大部分水溶液对金属结构的腐蚀，例如酸、碱、盐水溶液对金属的腐蚀。这一类腐蚀也是极其普遍的，例如发生在石油工业和化学工业中的大部分腐蚀。

(c) 海水腐蚀。船舶和海洋设施在海水中的腐蚀。

(d) 土壤腐蚀。即埋设在地下的金属结构的腐蚀，例如金属管道和地下电缆的腐蚀。

(e) 溶盐腐蚀。即金属与溶融盐类接触时所产生的腐蚀，例如热处理的溶盐加热炉中的盐炉电极和被处理的金属发生的腐蚀。

(f) 有机气氛中的腐蚀。金属在塑料、橡胶等非金属材料放出的有机气氛中的腐蚀，例如锌和镉在有机气氛中的腐蚀。

(g) 生物腐蚀。某些细菌、海洋生物以及人体对金属的腐蚀。

(h) 其他特殊环境的腐蚀。例如在高纯水、宇宙空间等特殊环境中金属发生的腐蚀。

2) 物理除锈方法 物理除锈方法有两种。

① 手工除锈。手工除锈就是除锈人员用砂布、钢丝刷在器材表面来回摩擦，去除锈蚀的方法。它是一种最基本的除锈方法，不需要设备，不受器材表面形状限制，方式灵活，但劳动强度高，对金属表面磨损较大，除锈不彻底。一般适用于锈蚀面积较小，锈蚀轻微的器材除锈。手工除锈有刮刀除锈、钢丝刷除锈、砂布或砂纸打磨除锈、研磨膏除锈等多种方式。

② 机械除锈。机械除锈就是借助机械力除去金属及非金属表面上的锈蚀产物，以获得洁净的表面，从而有利于后续工序的施工，并保护防护层的牢固附着和质量，延长产品的使用寿命。主要方法有喷砂、抛光等。

3) 化学除锈方法 化学除锈是利用酸性溶液（或碱性溶液）与金属表面锈层发生化学反应使锈层溶解、剥离而被除去。化学除锈是一种先进的除锈方法，效果好、工效高，不影响器材的表面粗糙度及几何形状，除锈时不受器材形状限制，劳动强度小，可以节约大量的人力、物力、财力。应用比较广泛，主要去除黑色金属的铁锈、氧化皮、有色金属的氧化物，特别适用于精密器材除锈。

① 根据化学除锈剂的使用温度可分为低温除锈、常温除锈、中温除锈。低温除锈剂和中温除锈剂是在常规化学除锈液配方基础上，通过添加多种缓蚀剂、润滑剂、络合物改性的松锈剂和其他辅助添加剂复合而成的。具有渗透力强，能使生锈螺钉、润滑部件、金属表面的顽固锈蚀有效疏松，轻松去除金属表面的锈蚀，不会引起金属发生氢脆现象。由于采用无机和有机酸性化合物优化复合，除锈后在金属表面形成一层良好的保护层，防止再次腐蚀。对锈蚀严重的黑色金属器材应用中温除锈剂，充分发挥除锈剂的反应活性，快速、高效地去除锈蚀。轻、中度锈蚀可采用低温除锈剂，锈蚀严重的器材应使用中温除锈剂。

② 根据所使用的除锈剂的 pH 值，主要采用的是酸液除锈。酸液除锈根据溶液的组分分为盐酸除锈、硫酸除锈、磷酸除锈、硝酸除锈。

(a) 盐酸除锈。盐酸对金属氧化物具有较强的溶解能力，对钢铁基体溶解较慢，氢原子扩散到钢铁中的数量也较少，不易发生过腐蚀和严重氢脆，一般不用加温，除锈后器材表面比较光洁，留在金属表面的铁盐容易洗去，除锈速度快。但挥发性较大，除锈时会放出有害的氯化氢气体，室温下使用盐酸浓度一般不超过 360 g/L。

(b) 硫酸除锈。硫酸溶液在室温下对金属氧化物的溶解能力较弱，提高浓度并不能显著地提高其除锈能力，通常控制在 100 ~ 250 g/L，提高温度则可显著地提高除锈能力，一般加温到 50 ~ 80℃，对氧化皮有较强的剥离作用。但对金属浸蚀作用较大，氢原子容易扩散到钢铁中去，除锈后零件表面容易变黑，而且粗糙，器材表面的铁盐不易除去。

(c) 磷酸除锈。磷酸除锈不仅能够去除锈蚀，除锈后还能在金属表面形成一层良好的磷酸盐保护层，近年来应用较广，一些磷化除锈液多用磷酸。但磷酸在室温下对金属氧化物的溶解能力较低，除锈后器材表面光泽易变暗灰色，有污染。

(d) 硝酸除锈。硝酸是氧化性酸，浸蚀能力强，在 30% 的硝酸中低碳钢浸蚀表面洁净而均匀，而在中、高碳钢和低合金钢的浸蚀表面残渣较多。常用硝酸和某些酸的混合液用于铜及铜合金除锈，在硝酸中加入适量盐酸或氢氟酸用于不锈钢和耐热钢的除锈，但在用硝酸除锈时，挥发出大量有害的氮氧化合物气体会危害操作者身体和污染环境。

(4) 防锈封存与包装

当部件经过脱脂除锈后，有的进行电镀或化学软化膜处理，有的需要进行防锈封存。

1) 防锈封存与包装的方法 按 GB/T 4879《防锈包装》可将防锈包装分为 9 类 18 种，详见表 14.1-6。

2) 几种防锈封存与包装方法的比较 为方便使用选择合适的防锈封存与包装方法，将几种不同的方法对比分析见表 14.1-7。

表 14.1-6 防锈包装方法

代号	名称	方法
M-1	一般防潮、防水包装	制品经清洗、干燥后，直接采用防潮、防水包装材料进行包装
M-2 M-2-1 M-2-2 M-2-3	防锈油脂封存包装 涂覆防锈油脂 涂覆防锈油脂、包贴防锈纸 涂覆防锈油脂、用塑料袋包装	制品直接涂覆硬膜防锈油脂 制品经清洗后，涂覆防锈油脂，然后包贴苯甲酸钠防锈纸或中性蜡纸 制品经清洗后，涂覆防锈油脂，装入由聚乙烯塑料薄膜制成的袋中，袋口用压敏胶带密封或热压焊封
M-3 M-3-1 M-3-2 M-3-3	气相防锈材料包装 气相缓蚀包装 气相防锈纸包装 气相塑料薄膜包装	在包装容器内放置气相缓蚀剂粉末或片剂、丸剂，其量为每立方米包装空间不少于 30 g 制品经清洗、干燥后，用气相防锈纸进行包装。气相防锈纸要接触或接近金属表面，离金属表面距离不应超过 30 cm，若超过时要与气相缓蚀剂并用 制品经清洗、干燥后用气相塑料薄膜包扎或袋装。涂有气相缓蚀剂的粗糙面应朝内
M-4 M-4-1 M-4-2 M-4-3	密封容器包装 金属钢性容器密封包装 非金属钢性容器密封包装 金属钢性容器密封包装	制品经清洗、干燥、防锈封存后用包装纸包扎，填充缓冲材料，装入金属刚性容器，然后密封 方法同上，不同之处就是采用非金属容器 将制品清洗、干燥后浸渍在防锈油中，容器采用金属或非金属刚性容器
M-5	气相防锈油防锈包装	向制品内腔喷注气相防锈油，气相防锈油用量以 6 kg/m³ 为宜
M-6 M-6-1 M-6-2	可剥性塑料包装 热溶型可剥性塑料包装 溶剂型可剥性塑料包装	制品经清洗、干燥后，将其浸入加热至 140～180℃的热熔性可剥离塑料中，浸至 3～5 min 后取出冷却即可 用无腐蚀材料将经过清洗、干燥后制品的孔穴填充。然后用浸、刷、喷法将溶剂型可剥性塑料涂覆在制品表面
M-7	贴体包装	采用硝基纤维、醋酸纤维、乙基丁基纤维或其他塑料膜、借助真空包装机，通过加热与抽真空，使其形成透明的贴体包装
M-8	充氮包装	将经清洗、干燥、防锈处理后的制品装入金属容器非金属容器，然后抽出空气，充入氮气
M-9 M-9-1 M-9-2	干燥空气封存包装（防潮包装） 刚性容器干燥空气封存包装 非刚性容器干燥空气封存包装	将经清洗、干燥、防锈处理后的制品装入由防锈包装材料制作的刚性容器中，在容器中放入适量的干燥剂，然后密封 将经清洗、干燥、防锈处理后的制品装入由聚乙烯塑料薄膜或铝塑复合膜制作的包装容器中，在容器中放入适量的干燥剂，然后密封

表 14.1-7 几种防锈封存包装方法的比较

项　目	防锈油脂	气相缓蚀剂	可剥性塑料	充　氮
制品大小	不限	不限	小件	不限
制品材质	黑色金属	金属、非金属	金属	不限
预处理	清洗干燥	洁净干燥	洁净干燥	洁净干燥
施工工艺	简	简	较繁	简
启封方便程度	较麻烦	方便	方便	方便
启封后是否容易生锈	不易	易	不易	涂油制品不易生锈
费用	低	低	较贵	较贵

编写：梁志杰（装甲兵工程学院）



第2章　封 存 材 料

随着防锈封存技术的发展，防锈封存材料也由传统的单一品种向多方向发展，封存材料的性能也得到了大幅度的完善和提高。

1　水溶性防锈封存材料

1.1　防锈作用原理

水溶性防锈封存材料是以水为基体，加入一定量的水溶性缓蚀剂（即中性介质缓蚀剂）而配制成的防锈水溶液，也常称为防锈水或水基防锈剂。

防锈剂分子中包含适当链长的碳氢链和具有较强极性的基团，为使其溶于水，其中的极性基团与水有很强的亲和力。此外，合成物还含活性官能团，在一定的条件下，活性基团间的相互作用形成交联的高分子，从而获得具有网状结构的固体防锈膜保护金属基体免受有害物质的侵蚀，防锈期长。膜中残留的活性官能团与碱性金属清洗剂相互作用，形成亲水性极强的基团，将膜带入清洗剂溶液中。

水溶性防锈材料主要用于钢铁，也有的适用于有色金属；大都用在工序间防锈，也可用于封存防锈。

水溶性防锈材料主要有以下特点。

1）使用与去除方便，施工现场清洁。

2）配制方便，可根据需要配成各种浓度。

3）适用于各种施工工艺，浸涂、浸泡、喷淋均可，冷热皆宜。

4）节约油料、价廉。

5）安全、不起火。

水溶性防锈材料的防锈能力主要是通过加入的水溶性缓蚀剂的作用达到的，水溶性缓蚀剂一般是指以水为溶剂的缓蚀剂，较少用量即可有效地降低金属材料的锈蚀速率。在外力搅拌作用下可溶于水中，无沉淀物。常用于机械加工过程工序间防锈封存的水溶性缓蚀剂主要有：亚硝酸钠（$NaNO_2$）、硼酸钠（$Na_2B_4O_7$）、钼酸盐（Na_2MO_4）、水杨酸钠（C_6H_4COONa）、苯甲酸钠（C_6H_5COONa）和邻苯二甲酸钠（$C_6H_4COONa)_2$ 等。

水溶性缓蚀剂除直接可溶于水的物质外，还可以采用许多具有直链的饱和烃基的缓蚀物质，几乎不溶于水，但可通过助溶剂使它们在水溶液中分散，或从侧链导入亚甲基（—CH_2—）以增加缓蚀剂在水溶液中的分散性。一般也称为水基缓蚀剂，主要包括脂肪酰胺、十二烃基丁二酸钠、羊毛脂酸钠、山梨糖醇纤油酸脂、羟基醇胺类、磷酸脂类等带羟基或酸基的盐或脂。

各种水溶性防锈水剂的作用机理如下。

1）亚硝酸盐　通常作为缓蚀剂使用的亚硝酸盐是亚硝酸钠和亚硝酸铵，为典型阳极型缓蚀剂，在水中产生下列反应：

$$2NO_2^- + H_2O \longrightarrow 2H^+ + 2NO_3^-$$

$$NO_3^- + Fe(OH)_2 + H_2O \longrightarrow Fe(OH)_3$$

氢氧化物脱水生成 Fe_2O_3，形成钝化被膜，可以阻止阳极共轭电化学过程的进行。用扫描电子显微镜和 X 射线衍射证明：金属表面形成 Fe_2O_3 被膜。

溶液的 pH 值对亚硝酸盐的缓蚀效果有较大影响：pH 值增高，缓蚀效果也随之增高。如 $NaNO_2$ 在 pH 值 6 以下的酸性水溶液中易发生分解，无缓蚀效果。而当 pH = 9 ~ 10 时，效果最好。

在含有氧化剂或还原剂的水中使用，亚硝酸盐的缓蚀效果也会减弱。如当水中溶有 Cl^-、SO_4^{2-} 的条件下使用，易产生点蚀，在含高浓度 Cl^- 的海水中无缓蚀作用，而在淡水中使用可获得较好的缓蚀效果。

但是，亚硝酸钠易转变为致癌物质，并造成环境污染，一般情况下不宜采用。

2）钼酸盐　也是一种阳极或钝化型缓蚀剂，其缓蚀效果与亚硝酸钠接近。在有溶解氧存在的条件下，能使碳钢表面形成具有保护作用的“铁－氧化铁－钼氧化物”的络合物钝化被膜，从而起到缓蚀作用。

钼酸盐对铝材也有良好的缓蚀作用。在水溶液中直接或间接使铝表面生成金属氧化膜而减缓腐蚀。

在酸性和碱性条件下，对铝的腐蚀率很高，pH 值在 4 ~ 7 范围内，对铝的腐蚀率很低。在钼酸盐的缓蚀浓度范围内钼酸盐对有氧化膜的铝的腐蚀效果不如对裸铝效果好。

在酸性条件下，铝溶解形成 Al^{3+}，在碱性条件下溶解为 AlO_2^-。在中性溶液中（pH 值 4 ~ 8），由于腐蚀产物具有保护性而使铝钝化。

当钼酸盐浓度低时，与三价铝离子形成的是带正电的络合物，会加速腐蚀；浓度在 1 250 ~ 1 750 mg/L 范围时，其与铝形成中性的铝钼酸盐复合物覆盖在铝表面，形成保护性缓蚀膜，从而减少腐蚀。钼酸盐含量高于 1 750 mL/L 时，形成带负电的络合物，也会加速腐蚀。

这种腐蚀效果的关键是投加钼酸盐之后使铝的点蚀电位趋于惰性，电流密度下降，提高抗点蚀的作用，而且这种复合物的形成和吸收应该是在无氧化的表面上更容易进行。

作为缓蚀剂使用时钼酸盐用量较大，与有机磷酸盐和锌盐等复配使用，可减少用量并具有良好的缓蚀效果。如柠檬酸是三元有机酸，它在铝表面的吸附能力很强，而且这种吸附能力与 pH 值无关，当其和钼酸盐共同作用时，它在表面的强烈吸附使钼酸盐迅速在铝表面形成氧化膜，从而阻止了钼酸盐加速腐蚀的作用。

3）苯并三氮唑　苯并三氮唑（简称苯三唑）可以十分有效地防止铜及其合金和镉金属在水溶液中的腐蚀。

苯三唑和水溶性胺类、尿素等反应物，除了可以单独使用外，还可以与常用的亚硝酸盐、碳酸钠、三乙醇胺或磷酸盐等复合使用，效果更好，从而成为对铜、铜合金、铝、锌、锡、钢、铸铁等有色和黑色金属通用的水溶性缓蚀剂。

苯三唑是一种有机氮化物，在水溶液中呈弱酸性：

$$C_6H_6N_2NH \longleftrightarrow C_6H_6N_2N^- + H^+$$

其结构中的亚胺基中的═N—H 可发生如下反应，被铜置换：

$$Cu + 1O_2/2 + 2C_6H_4N_2NH \Longrightarrow (C_6H_4N_2N)_2Cu + H_2O$$

形成了不溶于水的苯三唑铜分子被膜，由于遮隔了各种腐蚀环境，从而防止了铜及其合金的腐蚀和变色。

水溶性胺类与苯三唑的反应加成盐是新的物质，对铜和铸铁的缓蚀效果特别好。常用的配方见表 14.2-1。

表 14.2-1　水溶性缓蚀剂的应用配方

序号	原料名称	配比/%	适用范围及性能
1	苯三唑 甲基苯三唑 水	8 2 90	钢、铁、铝工序间防锈

续表 14.2-1

序号	原料名称	配比/%	适用范围及性能
2	脂肪酸酰胺 石油磺酸钡 磺化羊毛脂钠 十二烯基丁二酸钠 全损耗系统用油 L-AN46（30#机油）	6~8 2~4 2~3 1.5 余量	钢件工序间防锈或成品封存约用配方的3%~5%加水稀释

1.2　选用原则

水溶性防锈材料在实际应用时，对于水溶性防锈材料种类的选择和浓度的确定，一般可根据下列的情况而定。

1）按金属品种选择　如对有色金属可用铬酸盐或重铬酸盐型防锈水，对黑色金属用亚硝酸钠防锈水。对铸件防锈时浓度要高，对钢铁件使用时浓度较低。

2）按防锈期选择　金属防锈期长时要求浓度高，防锈期短时可使用较低的浓度。

3）按使用工艺选择　如在室温冷浸涂浓度要高，热浸涂、全浸泡或喷淋浓度可以低一些。

4）按气候变化选择　一般在高温、多雨季、霉季、雾季使用浓度较高，在干燥寒冷季节使用浓度较低。

5）按水质条件选择　如在水中含有不溶性固体微粒和氯化物时，一般要求浓度要高，水质好时使用浓度较低。

1.3　分类及主要品种

（1）分类

目前，常用的水溶性防锈封存材料，通常大致可分为以下四类。

1）不含增稠剂的亚硝酸钠防锈水　以亚硝酸钠为缓蚀剂，用碳酸钠或三乙醇胺调整水溶液到微碱性。

2）含有增稠剂的亚硝酸钠防锈水剂　在上述防锈水中加入增稠剂（甘油、羧甲基纤维素或淀粉等），以便改进亚硝酸钠防锈水的抗潮湿气候的能力，减少析出亚硝酸钠结晶，此类防锈水剂多用于封存包装。

3）不含亚硝酸钠的防锈水剂　一些代替亚硝酸钠的如GY-13、WCI-1水溶性防锈剂均已在国内防锈水生产中使用。GY-13适合钢铁长期封存防锈，稀释后可作工序间防锈。WCI-1适用于钢件防锈，对铜也有防锈性，稀释后可作工序间防锈。其防锈效果与亚硝酸钠系防锈水相仿，而毒性较低。

4）重铬酸钾和铬酸钾型防锈水剂　这类防锈水剂主要用于有色金属如铜、铝等。通常是作为黑色和有色金属工序间加工或短期贮存时防锈。但近年来，铜和铜合金用缓蚀剂多被苯并三氮唑所取代。

（2）水溶性缓蚀剂

水溶性防锈封存材料是以水为基础，添加一定的水溶性缓蚀剂配制而成。水溶性缓蚀剂也可单独作为水溶性防锈材料使用。

水溶性缓蚀剂或称水溶性防锈添加剂，是指只需添加少量到水溶液中就能阻止或减缓金属腐蚀的物质。缓蚀剂的效果与金属的种类、环境、介质的种类、浓度、温度及流动速度有密切关系，在应用中应有严格的选择，否则会无效，甚至起加速腐蚀的作用。水溶性缓蚀剂较少的用量即可以有效地降低金属材料的腐蚀速率。突出特点是：

1）以水为载体，节约能量；
2）防锈封存膜去除简单；
3）使用安全；
4）适用于机械加工工序间的防锈；
5）廉价。

水溶性缓蚀剂按其对电极过程的阻滞分类，可分为阳极型、阴极型、混合型三类，具体分类如表14.2-2所示。

表 14.2-2　水溶性缓蚀剂的种类

类　别	作用方式	缓　蚀　剂	备　注
阳极型	由于缓蚀剂是具有氧化性的化合物，能使金属表面处于钝态，从而阻滞阳极过程	适用于钢铁：重铬酸钾、铬酸钾、亚硝酸钠、硝酸钠 适用于铝：重铬酸钾、铬酸钾、高锰酸钾、硝酸钠 适用于镁：重铬酸钾、铬酸钾、亚硝酸钠、硝酸钠、高锰酸钾	用量不足时金属表面不能形成完整的氧化膜，会导致局部腐蚀加剧，故又称危险性缓蚀剂
阴极型	与阴极反应（即与OH^-）相互作用，生成难溶性的氢氧化物，在金属表面形成保护膜层	对钢铁有效的有Fe^{2+}、Mg^{2+}、Mn^{2+}、Cu^{2+}、Co^{2+}、Sn^{2+}、Zn^{2+}等盐类	由于表面的保护膜层可阻滞氧的去极化过程，故属于阴极型缓蚀剂
	能除去或中和掉介质中引起腐蚀物质的化合物	亚硫酸盐：新配制的氢氧化亚铁能除去溶液中的氧 碳酸钠、三乙醇胺等碱性物质能中和掉溶液中的酸性物质	由于溶液中氧浓度的减少，阻滞了氧的去极化过程，为阴极型缓蚀剂
混合型	与阳极反应物（即与金属离子）相互作用生成难溶性保护膜层，以使阴极上氧的还原过程变得困难	适用于钢铁：氢氧化钠、碳酸钠、磷酸二氢钠、六偏磷酸钠、硅酸钠、三聚磷酸钠、苯甲酸钠等 适用于铝：硫化钠、硅酸钠、磷酸氢钠 适用于镁：氟化钾、磷酸钠、氢氧化钠、铝酸钠、氢氧化铵、铝酸钠、氢氧化铵、磷酸氢钠等	由于保护层阻止了金属离子化过程，即为阳极型缓蚀剂，但往往也在一定程度上阻滞了氧的去极化的阴极过程，故属于混合型缓蚀剂。这类缓蚀剂多为碱性物质，在溶液中溶解有足够氧时，能进一步起到缓蚀作用。 如磷酸盐类，在流动液体中能较好地减缓钢铁在中性介质中腐蚀
	水解后形成带电的胶体	硅酸盐：铝酸盐为钢铁、镁、铝的缓蚀剂、模数①低于2的硅酸盐很少有效，一般选用模数2~4范围的硅酸盐	带负电的胶体吸附在阳极区，阻滞了金属离子化过程。对阴极过程也有一定的阻滞，如凝胶与氢氧化铁一起沉积，阻滞氧的还原过程



续表 14.2-2

类　别	作用方式	缓　蚀　剂	备　　注
混合型	能吸附在金属表面上的有机化合物	如某些阴离子型表面活性剂，大都属于含氮、硫和氧的化合物	由于极性好，能吸附在金属表面，阻滞了电极反应

① 模数，是指二氧化硅分子数与碱性氧化物分子数的比值，称为硅酸盐的模数。它决定了硅酸盐中二氧化硅的含量、硅酸盐在水中的溶解能力、硅酸盐水解及离子化能力、生成胶体系统的能力以及与电解质作用的能力。

若按缓蚀剂所用介质的 pH 值分类，可分为中性介质缓蚀剂、酸性介质缓蚀剂及碱性介质缓蚀剂三类。防锈水剂中主要用中性介质缓蚀剂，即 pH 值在 6～10 范围内使用的缓蚀剂，将它溶于水，形成防锈水溶液，用于金属产品工序间或封存防锈。在工作液如切削液、液压液或冷却水中加入该类缓蚀剂，可使这些液体不腐蚀金属或使之兼有防锈性能。常用的中性介质缓蚀剂如表 14.2-3 所示。

表 14.2-3　常用的中性介质缓蚀剂

材料名称	性质及特点	使用方法	适用范围
亚硝酸钠 ($NaNO_2$)	白色结晶，吸潮后变淡黄色，但仍能使用，易溶于水，防锈性能良好，对个别人的皮肤有刺激性 LD_{50}[①] 为 180～270 mg/kg	配成 2%～20% 的水溶液，用 Na_2CO_3（0.3%～0.5%）调整 pH 值在 9～10，室温或加热使用。工件可以浸泡存放（可用中等浓度溶液）、取出存放，还可与其他防锈剂复合使用	适用于钢铁制件工序间及中间库存防锈，与其他防锈剂适当配合也可用作封存防锈，不能用于铜等有色金属
无水碳酸钠 (Na_2CO_3)	白色粉末，溶于水呈碱性	一般以 0.3%～0.6% 的用量加入水中作清洗剂，或与亚硝酸钠配合使用，以调整 pH 值	1. 用作亚硝酸钠防锈水的辅助材料 2. 防锈前用的碱性清洗剂或酸洗后中和剂
磷酸三钠 (Na_3PO_4) 磷酸氢二钠 (Na_2HPO_4)	白色结晶，易溶于水，呈碱性	一般以 2%～5% 用量与其他碱性清洗材料配合使用，也有使用量高于或低于此的	适用于钢铁、铝、镁及其合金的清洗与防锈，对于封闭体系中的铜的缓蚀效果较小
硅酸钠（水玻璃）($n\ Na_2O\text{-}mSiO_2$)	无色透明黏稠液体，呈现弱碱性。一般模数 2.4 时效果最好	一般以 2%～5% 用量与其他碱性清洗材料配合使用，也有使用量高于或低于此的	适用于钢铁、铝、镁及其合金的清洗与防锈，对于封闭体系中的铜的缓蚀效果较小 对铝合金较为有效
苯甲酸钠 (C_6H_5COONa) 苯甲酸铵 ($C_6H_5COONH_4$)	白色结晶，可溶于水和醇类	与其他水溶性防锈剂共同配成防锈水或气相剂使用，或纸上涂覆使用。用量 2～20 不等。也可单独涂纸，称为苯甲酸钠防锈纸	苯甲酸钠适用于钢铁及铜合金工序间防锈及封存包装防锈，会引起铝合金变色。苯甲酸铵仅适用于钢
三乙醇胺 [$(CH_2CH_2OH)_3N$] 单乙醇胺 [$(CH_2CH_2OH)NH_2$]	无色或淡黄色黏稠液体，碱性物质	常与亚硝酸钠一起配成防锈水或冷却水使用，用量约为 0.5%～2%，与油酸作用后可作乳化剂，用于配制乳化切屑液，也用于气相防锈剂	适用于黑色金属工序间防锈及库存防锈，三乙醇铵与亚硝酸钠并用能生成引起致癌的亚硝酸次胺盐
苯乙醇胺 [$C_6H_5C_2H_5ONH_2$]	淡黄色黏稠液体，低温时为结晶体，易溶于水或醇类，呈碱性	以 0.2%～2% 的用量加入置换型防锈油或冷却水中，能显著提高防锈效果	适用于黑色金属防锈及作酸洗时的缓蚀剂，与 50% 亚硝酸钠配合使用，对钢可封存两年
六次甲基四胺（乌洛托品）[$(CH_2)_6N_4$]	白色结晶，呈碱性	与其他水溶性防锈剂配合使用，一般用量在 1%～2% 左右，也可作为酸洗时的缓蚀剂	适用于黑色金属防锈
尿素 [CO (NH_2)$_2$]	无色透明结晶，易溶于水，呈碱性，LD_{50}[①] 为 12 000 mg/kg 以上	与亚硝酸钠共同配成防锈水使用，也可加入气相防锈剂中使用，用量一般较高，可达 30% 以上	能适用于铜和铜合金。加入黑色金属防锈剂可改善对铜的防护性能
苯并三氮唑 ($C_6H_4N_3H$)	白色或淡黄色疏松针状结晶。易溶于醇类，微溶于水或油中，如有醇、酯类助剂可增加其在油中溶解度，具有挥发性，对防止铜变色有优异效果，LD_{50}[①] 为 (933 ± 28) mg/kg	以 0.1% 的用量加入水或油中，可作为铜的防锈剂，可涂覆于纸上作铜件的包装。常与其他防锈剂共用作为铜或铜组合件的防锈材料	适用于黑色金属防锈



续表 14.2-3

材料名称	性质及特点	使用方法	适用范围
重铬酸钾 ($K_2Cr_2O_7$)	橘红色结晶，能溶于水，对皮肤有刺激性	以 0.5% ~ 3% 的用量配成水溶液在室温使用，可添加碳酸钠（0.3% ~ 0.6%）以调节 pH 值	适用于黑色金属及有色金属工序间防锈
碳酸胺 [$(NH_4)_2CO_3$]	白色结晶，易溶于水，并具有良好的挥发性	配成防锈水使用，或直接以瓶装结晶作气相防锈剂放在气相防锈柜中	适用于黑色金属

① LD_{50}：即半数致死量，指动物毒性试验时，致死一半时所用药物数量，通常以 mg/kg（体重）计。

中性介质腐蚀剂具有氧化性能，使金属表面钝化的阳极缓蚀剂有亚硝酸钠、重铬酸钾等，使用时若添加量不足，则会因在金属表面不能形成完整的氧化膜，导致局部腐蚀增加，造成孔蚀现象。因此这类缓蚀剂又称为危险性缓蚀剂，在使用时会与溶液中有害离子如 Cl^-、SO_4^{2-} 形成可溶性铁盐的阴离子，而影响氧化膜的形成。例如，虽然 0.005% 亚硝酸钠已足够防止 0.5% 氯化钠溶液对钢的腐蚀，但在 3% 氯化钠溶液中，则至少需用 4% 的亚硝酸钠才有效。另外，缓蚀剂的缓蚀效率与介质的温度、pH 值有相当的关系。如亚硝酸钠的添加量，当介质的温度升高时，不起缓蚀作用；pH 值关系是：当介质在 6 ~ 9 时缓蚀剂效率随之提高；当 pH 值在 9 ~ 10 时，则显示出良好的缓蚀效果。在磷酸盐溶液中 pH > 7.5 时才能完全起缓蚀作用。苯甲酸内也要求溶液 pH > 5.5。

阴极型缓蚀与阳极型缓蚀剂不同，加入量不足一般不会引起强烈的孔蚀现象，如果缓蚀剂能降低总的腐蚀速度，而不影响保护的任何区域腐蚀强度的增加，则这种缓蚀剂称为安全性缓蚀剂。使用混合型缓蚀剂较使用纯阳极缓蚀剂安全。阴极型缓蚀剂在所有情况和任何浓度下都是安全的，都能不同程度地减低腐蚀速度和强度。

近年来，国内已对硼系、钼系、表面活性剂等中性介质缓蚀剂十分关注。其中不少已作商品缓蚀剂出售。磷系尤其是磷酸酯类、多元磷酸类缓蚀剂，在水处理中逐渐应用。合适的无机、有机缓蚀剂复合使用是中性介质缓蚀剂的方向之一。

表面活性剂作为油溶性缓蚀剂是众所周知的，若将它们水溶化后成为水溶性缓蚀剂将是表面活性剂应用工业的重大突破。表面活性剂水溶化通常有两个方法，最简单的是将羧酸类、磺酸盐类、磷酸酯类等与钠、钾离子化合后成为水溶性；二是适当减少烃基的碳链，或者在烃基上引入烯基，增加羟基，使烃基疏水性减弱。有不少基团能与金属表面离子生成螯合物，倘若螯合物是水溶性的，只要换上合适的非极性烃基，就可使螯合物的溶解度大大减小，使整个分子定向吸附在金属表面，起到缓蚀作用。

1.4　典型配方及配制工艺

由于缓蚀剂的“协同”效应，近年来，国内外都在采用两种以上的缓蚀剂配成水溶性防锈材料，以提高其综合防锈性能并适用于多种金属。

水溶性防锈材料配方及使用说明见表 14.2-4。

表 14.2-4　常用水溶性防锈材料配方和使用说明

序号	配方（质量分数）/%		使用说明
1	亚硝酸钠 无水碳酸钠 水	3 ~ 5 0.5 ~ 0.6 余量	适用于黑色金属小零件全浸用，更换期 1 ~ 3 个月
2	亚硝酸钠 无水碳酸钠 水	6 ~ 8 0.5 ~ 0.6 余量	适用于大批量生产的黑色金属小零件工序间和中间库喷淋防锈，每班喷 1 ~ 2 次，防锈期 1 ~ 2 周，更换期为 3 ~ 6 个月
3	亚硝酸钠 无水碳酸钠 水	8 ~ 12 0.5 ~ 0.6 余量	室温浸渍 1 ~ 2 min，也可热涂，防锈期 1 ~ 4 周，更换期 1 ~ 2 周
4	亚硝酸钠 无水碳酸钠 水	15 ~ 20 0.5 ~ 0.6 余量	冷浸涂 1 ~ 2 min，防锈期约 6 个月，需定期补充新液
5	亚硝酸钠 无水碳酸钠 甘油 水	15 0.5 ~ 0.6 30 余量	用于中间库及轴承成品的防锈，可减少亚硝酸盐结晶析出，更换期为 2 ~ 4 周
6	亚硝酸钠 三乙醇胺 水	3 ~ 8 0.5 ~ 0.6 余量	适用于全浸、喷淋、常用于精密零件的防锈。更换期全浸 1 ~ 3 个月，喷淋 3 ~ 5 个月



续表 14.2-4

序号	配方（质量分数）/%	使用说明
7	亚硝酸钠 15 苯甲酸钠 5 无水碳酸钠 0.6 甘油 30 水 余量	适用于钢球、轴承、封存防锈，但成本较高。工件浸涂 2～3 min，再用浸过此防锈水的湿纸包裹，最后用石蜡纸或塑料薄膜包封，装盒或装箱，更换期 2～4 周
8	乌洛托品 2 羟甲基纤维素 1 油酸三乙醇胺 2 水 余量	对新轴承防锈好，室温暴露：冷涂 2 天不锈，热涂 6 天不锈
9	铬酸钾 2 水 余量	适用于铝和铝合金。热浸涂：温度 90℃，浸涂 5 min
10	重铬酸钾 30 三氧化铬 1 水 余量	适用于黄铜。热浸涂：温度 95℃，浸涂 60 min
11	重铬酸钾 15 三氧化铬 1.25 水 余量	适用于青铜。热浸涂：温度 95℃，浸涂 60 min
12	重铬酸钾 7 亚硝酸钠 20 水 余量	对黑色和有色金属均有效。灌于水压管道、箱体及缸体防锈，可保持 1～2 年
13	重铬酸钾 5～8 水 余量	对黑色和有色金属均有效，用于水压机液压系统箱体及防锈。要保持重铬的浓度，2 年不锈

水溶性防锈封存材料的配制比较简单，将各组成分加入水中搅拌溶解即成，甚至不需加热也可溶解。故水溶性防锈材料一般可由使用者自行配制。

水溶性防锈封存材料配制用水，一般可用自来水。对于作为长期封存或特殊精密制品使用的水溶性防锈封存材料，则一定要用蒸馏水或去离子水（即离子交换树脂处理过的水）来配制。水溶性防锈材料配制时需调整 pH 值。如亚硝酸钠防锈水中常用碳酸钠或三乙醇胺使其呈微碱性，即 pH 值在 9～10 范围内。有时加增稠剂，增强水溶性防锈材料在物品上附着性，减慢流失，并增强抗潮湿气候的能力。

水溶性防锈封存材料在工序间使用的方法有全浸、冷浸涂、热浸涂及喷淋等。水溶性防锈材料用于封存时其工艺方法主要有全浸法和包装纸法。

全浸法：将制件全浸泡于玻璃瓶内的防锈水中，然后盖好玻璃瓶即可。包装纸法：将制件冷浸涂防锈水后，用浸有防锈水的纸包装，再用防水的蜡纸或塑料膜包装。

作为封存包装，水溶性防锈材料只能使用于简单制件，而且在使用防锈剂前，都必须将工件清洗干净。对于装配件，缓蚀剂进入狭缝、孔洞后不易清洗干净，特别是有摩擦面的制品，如轴承，在取用、涂覆润滑油前这种缓蚀剂若清洗不干净，析出结晶，如析出亚硝酸钠时，会造成工作面划伤或磨损。

1.5　国外材料的种类、性能

国外水溶性防锈材料主要由水溶性缓蚀剂、蜡膜、合成树脂、表面活性剂等材料组成，用于室内、室外或工序间的防锈。其品种及基本特性如表 14.2-5 所示。

表 14.2-5　国外有关产品及特性

国家	品　种	特　性
美国	不透明干膜（100 μm）	对潮湿、酸雾、盐雾有防护能力 防锈期：室内 10 个月，室外 4～6 个月
	透明干膜	耐潮湿防锈期：12～24 个月
	各种薄的蜡状膜及乳化液	抗潮湿、盐雾，防锈期：6 个月
日本	X-57 浓缩防锈剂	可用 1:4～1:9 的石油溶剂或水稀释，潮湿箱试验指标为 720 h
	X-88 浓缩防锈剂	可用 1:4～1:9 的水稀释，潮湿箱试验指标为 450 h 和 200 h
	WS-30 水溶性防锈液	有气相和液相接触防锈能力，完全密封状态封存期为 5 年
	W-1 和 W-2 水溶性防锈液	用 10 倍水稀释，防锈期 W-1 为 20 天，W-2 为 30 天
	W-29 和 W-31 水溶性干膜	用原液涂覆，W-29 防锈期为 3 个月，W-31 防锈期室内为 6 个月



2 油脂类防锈材料

2.1 防锈作用原理

油溶性防锈封存材料，简称防锈油脂，是指在矿物油（合成油）中加入油溶性缓蚀剂和其他辅助添加剂配制而成的一种防锈材料，涂覆在制品表面形成保护薄膜以防止制品在贮运过程中发生锈蚀。

油溶性防锈封存材料分为防锈油和防锈脂两大类，防锈油呈油状，黏度不高，应用时可以采用浸、涂、喷的方法对金属制品进行涂覆，形成一层薄或厚的油膜。防锈脂是在常温下呈脂状的防锈材料，成膜材料由润滑油和凡士林组成，并加入适量的缓蚀剂、抗氧剂、分散剂等调制而成，在金属制品表面形成防锈性能良好的保护膜层。

油溶性防锈材料具有取材容易、成本较低、工艺简单、适应性强、防锈效果显著等优点，广泛应用于机械制造过程及金属制品的贮存、运输过程中。它与气相封存材料、可剥性塑料称为暂时性防锈的三大防锈支柱材料。

防锈油脂的防锈作用原理主要是利用缓蚀剂和油脂的协同的作用，在金属表面形成致密的保护被膜，防止水和氧气与金属直接接触发生锈蚀。

涂覆在金属表面的防锈油脂可以分为三层：在油金属界面上是缓蚀剂分子的定向吸附层；外层为排列较为有序的油分子层；最外层为油层。这三层保护膜层能有效地阻止水、氧等腐蚀介质透过油膜与金属接触，起到隔离作用。油溶性缓蚀剂作用机理示意图如图 14.2-1 所示。油溶性缓蚀剂的分子从其结构上讲都是由极性部分和非极性部分组成。极性部分是与金属、水等极性物质有亲和力的，非极性部分（烃基）因与油的结构相似，因而有亲油、憎水的特点。如

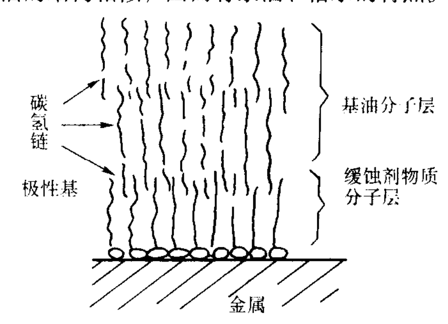


图 14.2-1 油溶性缓蚀剂作用机理示意图

表面活性剂分子加入水中时，憎水基为了逃逸水的包围，使得表面活性剂分子形成如图 14.2-2b、c 所示的排列方式。憎水基被推出水面，伸向空气，亲水基留在水中，结果表面活性剂分子在界面上定向排列，形成单分子表面膜；分散在水中的表面活性分子以其非极性部位自相结合，形成憎水基向里、亲水基朝外的多分子聚集体，称为缔合胶体或胶束。

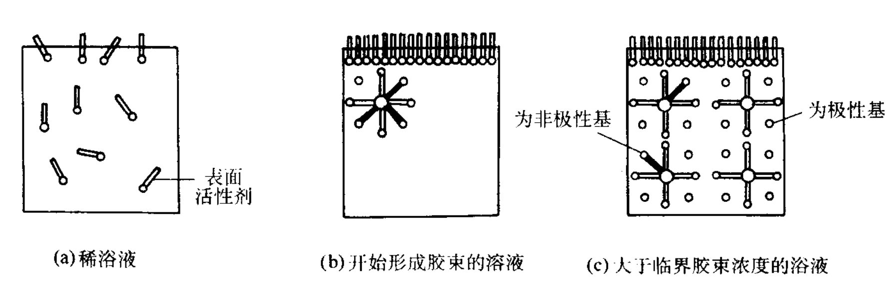


图 14.2-2 表面活性物质的分子在溶液本体及表面层中的分布

当表面活性剂的量很少时，其大部分以单分子表面膜的形式排列于界面层上，膜中分子在二维平面上作热运动，对四周边缘产生压力，称为表面张力，用符号 Π 表示，其方向刚好与促使表面向里收缩的表面张力 σ 相反，因而使溶液的表面张力显著下降。当表面活性剂的浓度超过某一数值后，表面已排满，如再提高浓度，多余的表面活性分子只能在体相中形成胶束，不具有降低水的表面张力的作用，因而表现为水的表面张力不再随表面活性剂浓度的增大而降低。表面活性剂分子开始形成缔合胶束的最低浓度称为临界胶束浓度，用 CMC 表示。当表面活性剂浓度超过 CMC 后，溶液中存在很多胶束，可使某些难溶于水的有机物进入胶束而增加其溶解度，这种现象称为加溶（或增溶）作用。

缓蚀剂分子的这种不对称结构，使它具有界面活性，当它溶解于油中并和金属表面接触时，就能在油与金属的界面上作定向吸附。因金属表面的原子与内部原子不同，有多余的键力，能吸附其他物质，故油溶性缓蚀剂的极性基团可通过库仑力或化学键的作用吸附在金属表面上，而非极性基则溶于油中，形成缓蚀剂分子在油和金属表面上定向吸附的现象。缓蚀剂在金属表面进行物理吸附、化学吸附和化学吸着。物理吸附的作用是阻滞阴极反应过程或阳极反应过程，降低介质到达金属表面的能力，也阻滞了金属离子化的倾向。化学吸附的结果，降低了金属的活泼性，阻滞了腐蚀的发生、发展。

由于吸附的结果，缓蚀剂在油－金属表面上的浓度远大于它在油中的浓度，所以防锈油中，虽然缓蚀剂加入的量不多，但由于它在油－金属表面上集中，就能起到防锈作用。其作用大小与吸附层的结构是否紧密有关，若缓蚀剂的浓度很小，在油－金属界面上的吸附量不大时，则吸附层的排列就不紧密、不整齐，缓蚀剂就会有相当的活动范围。

一般认为当油和金属界面间形成单分子饱和吸附层时，可获得紧密排列的结构，防锈效果好。但有人认为只有能够排列出 6 个以上分子吸附层的添加剂才能屏蔽金属表面，阻拦水、氧和其他腐蚀性介质的侵入，起到防锈作用。但必须指出，即使厚度达到 32 层的多分子吸附层，如果没有油膜存在，也起不到保护作用。这就说明，防锈油脂的缓蚀效果是由缓蚀剂的吸附层与基础油二者共同作用的结果。

基础油在防锈作用上起着重要作用：可有效保护吸附分子，保障油膜的厚度。首先它能在吸附少的地方进行物理吸附，或者深入到吸附添加剂之间进行排列，借助分子间的范德华引力与添加剂分子共同堵塞孔隙，使吸附膜更加完整。其次是在缓蚀剂分子吸附少的地方，油分子可进行物理吸附，填塞孔隙，使吸附膜更加完整。油分子将缓蚀剂胶束分散在油中，将腐蚀介质中的极性物质包围分散在胶里边。这样油起到保护缓蚀剂分子的作用，使之相对集中于油-金属界面，使吸附膜更加紧密而牢固，使吸附不大牢固的添加剂分子不易脱离。此外，可形成油与添加剂的缔合物，或者靠油膜的作用，添加分子形成浓缩膜，使吸附膜表面更加密实。



缓蚀剂在油料中，其极性分子定向吸附在油-金属界面-空气界面，中间的部分形成胶束分散在油中，从而阻滞了腐蚀介质与金属表面的接触，在油-金属界面的缓蚀分子相对集中而起到缓蚀作用。

总之，油溶性缓蚀剂的作用机理除少数人认为是缓蚀剂分子吸附于金属表面后与金属表面发生化学反应，形成不溶于水或难溶于水的钝化膜，从而阻滞金属腐蚀的成膜理论外，绝大多数人认为符合吸附理论，即认为油溶性缓蚀剂分子定向吸附在油和金属的界面上，极性基吸附着金属，非极性基垂直地向外插入油分子中，这样形成排列紧密的单分子或多分子憎水性吸附膜，在定向吸附的缓蚀剂分子之间，以及它们与油分子之间，由于范德华力的作用，使得油分子比较有序的排列着，并与缓蚀剂非极性基密切配合，使吸附膜更加紧密，从而有效地抗拒着水分子、氧气和其他腐蚀性介质侵入，防止金属发生锈蚀。可参见图 14.2-3。

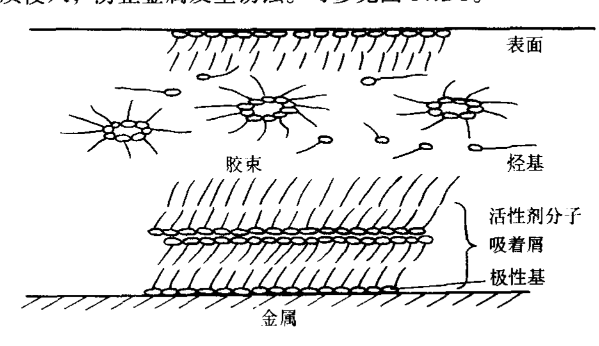


图 14.2-3 防锈添加剂的吸附层

由上述防锈油脂的防锈作用原理可知，油溶性缓蚀剂应用具有很强的极性基团，容易吸附于金属表面并对油有较好的溶解性。

2.2 防锈油脂选用原则

防锈油脂的种类很多，正确选用所需防锈油脂是非常重要的，否则就不能达到防锈的目的，还有可能造成弊多利少的结局。

一般要求防锈油脂应具备的性能：

1）防锈性能良好 这是防锈油脂最主要的性能，一般根据防锈期长短确定。

2）环保、安全、卫生 无腐蚀性能，与其所接触的金属或非金属部件不起作用，且对人体无害、无特殊臭味或其他刺激气味。

3）具有很好的化学稳定性 在长期贮存中，不变质、不氧化、效果恒定。能防止有害气体和水扩散到金属表面，同时对手汗有一定的置换性能。

此外，涂层不因温度变化而流失或龟裂；涂层应有一定的强度；涂层要薄，且涂膜性良好，并能适应多种包装材料的包装。

当就给定的工件选取较适合的防锈油脂时需把握以下原则：

1）根据零件所处的环境条件选用不同的防锈油脂 在机械工厂、工序间防锈和成品封存防锈所选用的防锈油应有所不同；如果零件计划在仓库中贮存一段时间才运输，甚至飘洋过海，或到热带、寒带等地区时，应选择封存期长、适用环境性强的防锈油脂。若能判断物件出厂后用户直接使用则可选用封存期短的薄油封存，如不能判断物件出厂后的使用情况，为了可靠，应选用长期封存用的防锈油。

2）根据零件的复杂程度选用不同的防锈油脂 简单零件和组合件之间选择防锈油时应有所别；根据结构材料的不同（如铸件和锻件）、精密程度和种类，应采用不同的防锈油：复杂部位的零件则不能用厚膜防锈油，因难于均匀涂覆，也难于清洗干净；检查在零件中是否有橡皮，纤维制品之类的东西，这类物品应采用防菌防湿剂。

3）根据零件的数量选用不同的防锈油脂 当处理大量的常年不变的零件时，最经济的方法是选用最适合于这些物件的防锈油，使用一些合理的可利用防锈油的装备，以便可实行机械化、自动化。

4）根据材料和防锈标准选用不同的使用方法 根据所要求的防锈标准，施工设备和防锈油脂肪性能采用浸涂、喷涂、刷涂或擦涂方法。浸涂是最好的封存方法，它能保证完全涂覆上一层均匀的涂层，而不会有刷涂时刷子痕迹。刷涂或擦涂方法比较慢，且容易造成涂层不均匀，同时也不适用于结构复杂、油脂不易达到的部位的零件。

5）根据防锈油脂去除难易的不同选用适当的防锈油脂 在选用防锈油脂时，必须考虑零件使用时，除去防锈油脂的难易程度。难于去除的防锈油脂启封时，不仅仅浪费时间和劳动力，还有可能损坏零件。

6）根据防锈油脂使用成本选用合适的防锈油脂 根据不同的防锈要求选用不同级别的防锈油，既要减少浪费，也要确保防锈质量，一般油膜或薄膜材料比厚膜或硬膜材料经济。

7）根据适用范围选用合适的防锈油脂 不同的防锈油脂有各自最佳的适用范围，选用时必须认真考虑；有的防锈油脂还有润滑功能，在使用前可不将防锈油除去，而直接使用。

2.3 防锈油脂的种类及品种

防锈油脂防锈的主要成分为缓蚀剂、基础油及添加剂，每种成分起着不同的作用。

1）基础油 基础油可选用不同滴落点的凡士林或不同黏度的机械油，合成油则用于配制性能要求高的润滑防锈两用油。

润滑油一般由烷烃、环烷烃、芳香烃、氧化物及硫化物组成。组成及配比对其性能影响较大，如黏度大小直接影响防锈油与金属附着力，芳香烃含量多则使润滑油的抗氧化能力增强，烷烃多则抗氧化能力较差。

凡士林由15%石蜡、45%石油脂、25%气缸油和15%机械油组成，呈淡黄色的膏剂，无水，不含腐蚀性酸，有一定抗水性。

2）缓蚀剂 油溶性缓蚀剂是防锈油脂中起防锈作用的主要物质。含量一般为3%～20%。应用较多的是高分子羧酸及其金属皂类，具有容易吸附于金属表面的极性基，如羧基、烃基、胺基、磺酸基、磷酸基等。油溶性缓蚀剂的极性基团的种类和组合见表 14.2-6。

表 14.2-6 表面活性剂的分类

序号	种　类	典 型 材 料
1	阴离子型表面活性剂	$RCOONa$ 羧酸盐，$ROSO_3Na$ 硫酸酯盐，RSO_3Na 磺酸盐，$ROPO_3Na$ 磷酸酯盐
2	阳离子型表面活性剂	RNH_2-HCl 伯胺盐，仲胺盐叔胺盐，季胺盐
3	两性型表面活性剂	氨基酸型，甜菜碱型
4	非离子型表面活性剂	聚氧乙烯型，多元醇型

缓蚀物质多是带两个或两个以上的极性基团，按主要的



极性基团可将缓蚀剂分为五大类：

① 羧酸及其皂类。其化学式为 RCOOH 及 $(R\text{-}COO)_n \cdot$ Mem。作为缓蚀剂的羧酸主要来自动、植物油脂的脂肪酸，如硬脂酸、油酸、羊油酸、棕榈酸等；矿物油制取氧化地蜡、石油的环烷和以松香酸为主体的树脂酸；还有合成的烯基丁二酸、N-油洗基肌胺酸、羟基脂肪酸等。

羧酸特别是高分子长链羧酸如 $C_{12} \sim C_{18}$ 羧酸油溶性较好，对钢铁有良好的吸附性，0.01%的浓度即具有防锈能力。含游离羧酸的缓蚀剂有较好的抗乳化性及一定的水置换性能，多用于蒸汽透平油中。

羧酸皂因其极性较强，防锈效果比相应的酸好，一般采用高级脂肪酸的多价金属皂（如 Al、Ca、Mg、Zn 皂）或胺盐，如硬脂酸的铝、锌、镁及钡皂、月桂酸锌及钠皂等，此外，实际应用的还有羊毛脂的钙、镁皂、氧化石油脂钡等。特别是软脂酸镁与环烷酸的锌、铅、镁的各种皂类更常使用于防锈油中，有较好的抗大气腐蚀性能和一定乳化性能。羧酸皂在防锈油中的防锈性虽然较好，但它遇水常会水解，在油中溶解度较小，不能用于透平油中，但在一般封存油中可发挥其防锈性能好的优点。

② 酯类。其化学表达式为 RCOOR。天然的酯类如蜂蜡、羊毛脂都是常用的防锈材料。合成酯中有单油酸甘油酯、山梨糖醇酐油酸脂等。适用于各种金属的防锈，可单独作为防锈材料使用，也可作防锈添加剂。羊毛脂及其金属皂（如钙皂、镁皂）的抗潮湿性能较好，也有一定的汗液中和性及乳化性。但由于这类缓蚀剂黏附力太强，不易清洗干净。

一般合成的酯极性较弱，在油中溶解度较大，因此，在用量较大时才有效，如硬脂酸乙酯、月桂酸十八酯等都不是良好的缓蚀剂。在酯上增加其他的极性基团，增加它的极性，降低其在油中的溶解度，则可有良好的防锈性，如多元醇和高分子羧酸所形成的酯类，其中以司本—80 为最佳，它们有一定的抗潮湿性，能改善重叠性，不起助溶剂的作用，它们常与其他油溶性缓蚀剂共用，相辅相成地提高双方的防锈性能。酯类缓蚀剂的缺点是高温下易氧化变成酸，引起金属腐蚀，特别是对有色金属（铜、铝等），使用时要注意。

③ 胺类及其他含氮的化合物。胺类是含氮有机缓蚀剂中使用最早的化合物，其化学表达式为 RNH_2。相对分子质量较小的胺类可溶于水，作为水溶缓蚀剂，如三乙醇胺、单乙醇胺、尿素等。烃链较长相对分子质量较大的胺则可溶于油，作为油溶性缓蚀剂。但单纯的胺在防锈油中防锈效果并不好，故多与脂肪酸之类的羧酸生成盐后使用。含氮的杂环化合物如咪唑啉衍生物等都可用于有色金属，如苯并三氮及其衍生物就能有效地防止铜及铜合金变色。

④ 磺酸盐及其他含硫的化合物。磺酸盐的化学表达式为 $(R\text{-}SO_3)$ nMem。石油磺酸盐是目前使用最多的一类油溶性缓蚀剂。常使用其中的碱或碱土金属的钠、钙、钡盐。石油磺酸盐是由石油制取白油时的副产品，防锈性能随着相对分子质量、纯度、原油的种类、加工方法的不同而有显著变化，一般认为相对分子质量在 300 ~ 700 时防锈性能较好。其特点是具有良好的耐盐水腐蚀性能，有较好的汗液置换能力和水膜置换能力性能，多用于置换型防锈油中，对黑色金属防锈效果好。但对有色金属特别是铜和铜合金的防锈效果不好。石油磺酸盐由于来源广、价格低廉，所以应用较多。

⑤ 磷酸酯、亚磷酸酯及其他含磷的化合物。含磷有机缓蚀剂常见的有酸性磷酸酯、酸性亚磷酸酯及硫代磷酸酯等，大都作为润滑油的抗氧化剂、去污剂，尤其是作为内燃机用润滑油的添加剂使用，很少单独使用于封存油料中，但制成胺盐或咪唑啉盐如咪唑啉烷基磷酸盐可得到相当好的防锈效果。二烷基二硫代磷酸锌除有抗氧化剂外，还有耐磨性能。

各类油溶性缓蚀剂的应用条件不同，有的适用于高温环境中，有的适用于低温环境中。当达到一定高的温度后，缓蚀剂的作用就会失去。主要油溶性缓蚀剂的失效温度见表 14.2-7。

表 14.2-7　一些油溶性缓蚀剂失效的极限温度

缓蚀剂名称	失效极限温度/℃
环已胺	32
十八烯胺	32
硬脂酸四甲基胺	43
亚油酸	43
甘油单油酸酯与二油酸酯	60
羊毛脂	60
十八烯基胺	32
山梨糖醇三油酸酯	74
氧化石油脂	74
硬脂酸	88
α-羟基棕榈酸	88
山梨糖酸单油酸酯	88
月桂酸锌	88
十二苯硬脂酸锌	88
联苯基硬脂酸锌	88
环烷酸锌	88
硬脂酸锌	88
硬脂酸镁	88
二甲苯基硬脂酸闰	88
联苯基硬脂酸钙	88
硬脂酸铝	88
环烷酸铅	88
苯基硬脂酸钡	88
石油磺酸钡	88
油酸铅	88

油溶性缓蚀剂除适用于矿物油外，对其他非极性溶剂也有效。即使在极性溶剂中，只要极性溶剂不像缓蚀剂一样牢固地吸附在金属表面上，也能起缓蚀作用。适用于矿物油的油溶性缓蚀剂，对双酯润滑油、聚乙二醇等合成油液，也具有缓蚀作用，溶解度愈好，效果愈好，所需的最低浓度也愈大。

目前，常使用的油溶性缓蚀剂的种类、特点见表 14.2-8。

油溶性缓蚀剂在实际使用时，往往复配使用，以达到相辅相成、取长补短的效果，并应注意多数缓蚀有一个失效的极限温度，在它以上缓蚀作用将大大减弱，甚至失效。在必要时还需添加抗氧剂、抗泡剂等其他石油产品添加剂。

防锈脂与空气中的氧气作用，会引起氧化，氧化生成物会造成金属的锈蚀，为此常加入抗氧剂，最有效的有2,6-二叔丁基甲酚，其次是二烷基二硫化磷酸盐和二芳基二硫化磷酸盐等。

为了使防锈脂具有良好的稳定性，不易分层，常加入一些具有高度分散能力的溶剂，如苯甲酸丁酯、邻苯二甲酸二丁酯及邻苯二甲酸二辛酯等。

一些油溶性缓蚀剂的应用配方见表 14.2-9。



表 14.2-8　各类油溶性缓蚀剂的主要用途

种类	序号	名　　称	主　要　特　点
羧酸及其皂类	1	十二烯基丁二酸	有一定的抗水、抗盐水、抗乳化性能。适用于作蒸汽透平油的缓蚀剂。添加量一般为 0.03% ~ 0.05%。在封存用油中，常与碱性添加剂如二壬基磺酸钡配合使用，添加剂量为 1% ~ 2%，其钠皂或三乙醇胺复合物可作亲水表面活性剂用以配制乳化液
	2	十六烯基丁二酸	随着 *R* 基上碳原子数目的增加，在低浓度下，烯基丁二酸的缓蚀效果提高，但在较高浓度（0.02%）以上差别不大
	3	十八烯基丁二酸	
	4	氧化石油脂（脂肪酸、羟基酸、脂肪酮、醛、醇的混合物）	油溶性较差，适用于黑色金属作缓蚀剂用，对黄铜、铝有腐蚀性；其钠皂、锂皂可作亲水表面活性剂，用以配制乳化液，其钡皂能适用于各种金属
	5	壬烷基酚氧乙酸（对壬基氧基醋酸）	本身油溶性好，可作缓蚀剂用或进一步与咪唑啉复合生成盐，进一步提高防锈性，但油溶性会下降
	6	2-羟基十八酸	用作透平油，液压油中缓蚀剂
	7	2-苯氧基十八酸	用作透平油，液压油中缓蚀剂
	8	9（10）羟基苯基硬脂酸	
	9	环烷酸锌	在油中无限溶解，单独使用时在湿热试验中对钢、铜、铝都有效，静态腐蚀好，抗盐雾性能较差，长期受热对油品有氧化作用。添加 1% 量在油中，酸值增加 1 ~ 1.2。在封存油中，与磺酸盐联用时添加量一般为 5% ~ 10%
	10	氧经石油脂钡皂	适用于钢铁、铜、铝等多种金属 油溶性优于 743，具有良好的抗大气腐蚀性能，抗湿热性较差，与金属粘附力强，又可兼作溶剂稀释型防锈油的成膜剂。在封存油中与磺酸盐联用，添加量一般约 3%
	11	羊毛脂铝皂	油溶性一般，添加 2% 以上即使油明显稠化，对钢铁、铜、铝等多种金属均有良好的缓蚀性能，抗湿热、抗大气腐蚀性能好，但抗盐雾性能差，与金属粘附力强，添加在油中，遇水会分层，油膜受湿会乳脂，在封存油中，与磺酸盐联用，添加量为 3% ~ 5%
	12	羊毛脂镁皂	与以上相似
	13	磺化羊毛脂钙皂	有良好的缓蚀性能，即耐大气抗盐雾性能，为 204—1 防锈油的主要添加剂。有良好的乳化性能，与金属粘附能力强
	14	双硬脂酸铝	油溶性一般，添加剂在 2% 以上即使油明显稠化。对黑色金属有良好的抗大气、抗湿热腐蚀性能。抗盐雾性能差，对铜合金引起轻变色 单独使用时添加量一般为 2% ~ 5%
	15	Z 型防锈添加剂	油溶性较好，但添加 2% 以上即使油明显稠化。适用于黑色、有色金属，包括各种铜合金有良好的抗大气、抗湿热、抗盐雾性能，一般在封存油中添加量为 3% ~ 5% 并不需要与其他缓蚀剂复合使用
酯类	16	羊毛脂	油溶性较好，与金属粘附力强，适用于黑色、有色金属，单独使用一般添加量在 10% ~ 15%，在封存油中多与磺酸盐类联用。含羊毛脂的油膜，遇湿会乳化
	17	十六烷基丁二酸半甲酯	适用于透平油、液压油中作缓蚀剂，常与抗氧化剂配合使用
	18	司本-80（失水山梨醣醇单油酸酯）	油溶性好，在湿热试验中，在添加量 5% 以上时，对黑色、有色金属包括铜合金都有一定效果，但对铜合金的静态腐蚀性差。在长期受热下，易使油品氧化。常作助溶剂、分散剂用。在封存油中多与磺酸盐联用
	19	9（10）羟基苯基硬脂酸	抗氧防锈添加剂，与矿物油可按任何比例相混溶
	20	聚氧乙烯壬基酚醚	油溶性好，可作助溶分散剂用，本身无缓蚀性能，但与磺酸盐、咪唑啉盐复合使用，都可提高防锈效果，为亲油的表面活性剂



续表 14.2-8

种类	序号	名　称	主　要　特　点
胺类及其他含氮的化合物	21	2-氨乙基十七烯基咪唑啉	油溶性较差，碱性强；一般再同有机酸反应，生成复盐后作缓蚀剂用；如同油酸、十二烯基丁二酸等反应成盐
	22	2-三氨乙基十七烯基咪唑啉	油溶性较差，碱性较上强；一般再同有机酸反应，生成复盐后作缓蚀剂用；如同酸性磷酸酯反应成盐
	23	2-多氨乙基十七烯基咪唑啉	油溶性较差，碱性更强，一般再同有机酸反应，生成复盐后作缓蚀剂用
	24	2-氨乙基十七烯基咪唑啉油酸盐	油溶性较好，在湿热条件中，对钢铁、铜、铝等多种金属均有较好的防锈性能。有一定抗盐雾性能。但不及石油磺酸钡等
	25	2-氨乙基十七烯基咪唑啉十二烯基丁二酸盐	油溶性较好，在湿热条件中，对钢铁、铜均有较好的防锈性能和一定的酸中和性。抗盐雾性能不及石油磺酸钡等
	26	烷基酸性磷脂 2-三氨乙基十七烯基咪唑啉盐	油溶性较好，在湿热条件下，对钢、铁、黄铜均有较好的防锈性能，又具有一定的酸中和性和高磨性能，是镁合金有效的缓蚀剂
	27	*N*-油洗肌氨酸 2-氨乙基十七烯基咪唑啉	油溶性好，在湿热条件下对钢铁、铜合金都比石油磺酸钡好，可兼作苯圣骈三氮唑的助溶剂
	28	*N*-油洗肌氨酸十八胺盐	油溶性差，在湿热、盐雾条件下，对钢铁、铜合金都比石油磺酸钡好，在使用中，需添加助溶剂
	29	十六烯基丁二酐乙醇胺	油溶性好，在湿热条件下，对钢铁、黄铜都有良好的防锈性
	30	苯并三氮唑	在 pH 2～10 范围的水溶液中，添加量从百万分之一到 0.25%，在切削乳液中，添加量从 0.005%～0.1%
	31	*N*，*N*-月桂胺	与苯并三氮唑相比，油溶性好，即添加在矿物油中不需助溶剂，对铜合金效果与苯并三氮唑相似
	32	十二烷基苯并三氮唑	效果与苯并三氮唑相似，油溶性好
	33	苯并三氮唑二环己胺	油溶性差，在气相防锈油中作黑色金属有色金属气相防锈剂用，对铜合金有明显作用
	34	辛酸三丁胺	在气相防锈油中作气相防锈剂用黑色金属缓蚀剂
	35	癸酸三丁胺	
磺酸盐及其他含硫的化合物	36	石油磺酸钡	是防锈油中最基本的缓蚀剂。在湿热、盐雾条件下，对黑色、有色金属均有良好的防锈能力
	37	石油磺酸钠	防锈油中的缓蚀剂、助溶剂，在乳化油中作亲油乳化剂，对黑色和有色金属均有良好的防锈性能
	38	二壬基萘磺酸钡	油溶性优于石油磺酸钡，缓蚀剂性能似于石油磺酸钡；碱性较大，单独使用对铜合金有影响
	39	烷基磺胺乙酸钠	添加剂在燃料中防止油罐和油管腐蚀，添加在含铅汽油中，防止含铅汽油对轻金属的腐蚀。其水溶液可作金属切削加工冷却，润滑防锈用
	40	2-巯基苯并噻唑十二基酚醚	在湿热条件下，对黄铜比苯并三氮唑略差，对青铜比苯并三氮唑略好
	41	烷基多苯磺酸钡多烷基苯磺酸钡	与石油磺酸钡相似
磷酸酯、亚磷酸酯及其他含磷的化合物	42	十二烷基酸性磷酸酯	与咪唑啉反应成盐后，作缓蚀剂用
	43	烷基酸性磷酸酯	
	44	9（10）亚磷酸基硬脂酸	油溶性较差，与石油磺酸钡复合使用，可提高对铜的湿热箱结果，改善对钢的酸中和性等
	45	聚氧乙烯基酚醚、酸性磷酸酯	有金属切削油、液中作防锈剂、抗磨剂用，是亲水乳化剂
	46	十二烷基磷酸聚乙二醇酯	作一般缓蚀剂用，对钢铁较好



表 14.2-9　油溶性缓蚀剂的应用配方

序号	名称及配比/%		适用范围及性能
1	磺化羊毛脂钙 磺化蓖麻油 苯三唑 乙醇 7# 高速机油	30 5 0.1 2 62.9	适用于钢的封存，可置换手汗，防锈期3~5年
2	十二烯基丁二酸 聚异丁烯母液 石油磺酸钡 凡士林 地蜡 苯三唑	3 27 7 57~60 3~6 0.3	用于钢、铸铁封存为软脂状薄层脂　防锈期2年
3	二聚脂肪酸氨基聚酰胺 石油磺酸钡 二壬基萘磺酸钡 羊毛脂 抗氧剂 聚氧乙烯山梨糖醇油酸酯 全损耗系统用油 L-AN32(20# 机油)	0.8~1 4~6 4 2 0.1 1 余量	用于钢、铜、铸铁封存，油层薄　防锈期2年
4	石油磺酸钡 羊毛脂 苯三唑 苯二甲酸二丁酯 抗氧剂 凡士林 二元乙丙橡胶 石蜡 颜料	6 6 0.2 0.4 0.2 83 0.2 4 0.05	适用于钢、铜、铸铁封存　防锈期约2年
5	石油磺酸钡 十二烯基丁二酸铝皂 司本-80 苯三唑 抗氧剂 石蜡 二元乙丙橡胶 20 # 汽油	7 1 1 0.1 0.1 4 1.21 余量	适用于钢、铜封存，用溶剂稀释成较薄的油层
6	十二烯基丁二酸十八胺 743 钡皂 甲基苯三唑二环已胺 叔丁酚甲醛树脂 120 # 汽油:乙醇 = 4:1	3.2 3.2 0.3 29 余量	适用于钢、铜封存

续表 14.2-9

序号	名称及配比/%		适用范围及性能
7	叔丁酚甲醛树脂 羊毛脂 二壬基萘磺酸钡 苯三唑 20# 汽油	20 10 10 0.3 余量	用于钢、铜合金封存形成硬膜油层
8	石油磺酸钡 十二烯基丁二酸 苯三唑 邻苯二甲酸二丁酯 全损耗系统用油 L-AN15（10# 机油） 煤油	7 1 0.2 2 30 余量	用于钢、铜、铝、锌、镉等零件清洗后脱水
9	苯三唑 二乙基乙胺 油酸 全损耗系统用油 L-AN32（20# 机油）	1 mL 2 mL 1 mL 98	用于铜、铝、锌，对每种金属有缓蚀作用，并能防止铜的变色
10	葵酸三丁胺 苯三唑三丁胺 石油磺酸钠 司本-80 全损耗系统用油 L-AN32(20# 机油)	1 1 1 2 余量	用于钢、铜封存
11	辛酸二环已胺 磷酸环已胺 邻苯二甲酸二丁酯 抗氧剂 聚乙烯	2~2.8 0.5~1 0.2~0.3 0.1~0.2 余量	用于钢、铝包装

注：除标明体积比外一律按质量百分比计。

3）抗氧剂　防锈脂与空气中的氧气作用，会引起氧化，氧化生成物会造成金属的锈蚀，为此常加入抗氧剂，最有效的有2,6-二叔丁基对甲酚，其次有二烷基二硫化磷酸盐和二芳基二硫化磷酸盐等。

4）分散剂　为了使防锈脂具有良好的稳定性，不易分层，常加入一些具有高度分散能力的溶剂，如苯甲酸丁酯、邻苯二甲酸二丁酯及邻苯二甲酸二辛酯等。

2.4　典型配方及配制工艺

防锈油脂种类繁多，分类方法各异，因为有些油品兼有几种性能和用途，而同种用途的油品又可能有不同的状态，很难确定属于哪一类，所以按其状态、性能和用途来分类都有一定的局限性。现国内防锈油品分类见表 14.2-10。

表 14.2-10　防锈油脂的分类

分类及名称	特　性	适　用　范　围
置换型防锈油	常温涂覆。可用任何比例稀释的薄膜防锈油，能中和、置换手汗	适用于金属制品清洗和防锈
石油脂型防锈油	加热涂覆，厚的牢固脂状不干性较膜。冷涂脂可在室温下刷涂	适用于结构简单的精加工面的封存
溶剂稀释型防锈油	常温涂覆。分硬膜、软膜、水置换型软膜、非黏性透明膜四种，一般需要内包装	硬膜适用于简单的大、中型金属制品的室外封存；软膜、水置换型软膜适用于金属制品室内封存；透明膜适用于室内封存
防锈润滑油	常温涂覆。油膜既有防锈性，又有润滑性。分中、轻、低三种负荷	适用于一般机械产品要求润滑部位的防锈封存



续表 14.2-10

分类及名称	特　　性	适　用　范　围
防锈润滑脂	常温涂覆。既有润滑性，又有防锈性	适用于以脂润滑的轴承等防锈封存
防锈液压油	具有液压油的稳定性、抗腐蚀性、油脂附着力及高的粘度指数	液压系统的防锈润滑专用油
防锈内燃机油	内燃机专用油，分低、中、高三种粘度	适用于往复式内燃机的防锈润滑及发动机运输或贮存防锈
气相防锈油	常温涂覆。有良好的接触性防锈效果和气相防锈效果	适用于金属制品内腔密封系统的封存
乳化型防锈油	常温涂覆。以水为稀释剂的乳化油。一般需要内包装	适用于金属制品的封存防锈
封存防锈油	常温涂覆。不干性油型膜，一般需要内包装	适用于金属制品室内封存

(1) 置换型防锈油

置换型防锈油一般以具有强烈吸附性的磺酸盐为主要防锈剂，能置换掉金属表面上已粘附的水分和汗液，防止人汗的锈蚀，同时本身却吸附于金属表面生成牢固的保护膜，防止外来腐蚀介质的侵入。因此，置换型防锈油大量用于工序间短期防锈和长期封存前的表面预处理，即封存防锈前的清洗用。这类防锈油的黏度很小，油膜也很薄，在工序间使用时允许带油操作和检验，一般不会影响零件尺寸的测量。也有很多置换型防锈油可直接用于封存防锈，使用时常用石油溶剂，如煤油或汽油稀释，故有时这类防锈油中的某些油品也属于溶剂型防锈油范围，在使用时由于溶剂挥发，应注意防火通风等问题。

国内外置换型防锈油的配方、性能和用途如表 14.2-11 所示。

表 14.2-11　典型的置换型防锈油

序号	名　　称	组分与配比/%		性能及用途
1	901 浓缩防锈油	石油磺酸钡 羊毛脂镁皂 全损耗系统用油 L-AN46 苯并三唑 司本-80	25 15 59.7 0.1 0.2	稀释使用，作工序间防锈及短期封存；适用于有色、黑色金属
2	FY-3 置换型防锈油	石油磺酸钡 油酸 二环已胺 全损耗系统用油 L-AN46 煤油	15 1.93 1.07 25 57	适用于黑色金属工序间防锈
3	902 置换型防锈油	石油磺酸钡 羊毛脂镁皂 全损耗系统用油 L-AN15 苯并三唑 司本-80 煤油度	5～7 2～4 12～15 0.02～0.05 0.2 余量	适用于有色及黑色金属，用于工序间及短期油封防锈
4	661 置换型防锈油	石油磺酸钡 石油磺酸钠 羊毛脂 苯并三唑 苯二甲酸二辛酯 OP-4 5# 高速机油	8 2 1 0.1 2 0.1 余量	适用于黑色与有色金属的工序间防锈
5	2 号工序防锈油	石油磺酸钠 司本-80 羊毛脂 苯并三唑 25# 变压器机油	2 1 2 0.2 余量	工序间防锈，适用于黑色及有色金属，不含挥发物
6	572 号置换型防锈油	石油磺酸钡 石油磺酸钠 氧化菜籽 OP-4	8 5 5 2	有良好的汗液置换及洗净性，防锈性能好，在恶劣的气候条件下，对钢、铸铁等金属防锈期大于 1 个月

续表 14.2-11

序号	名　　称	组分与配比/%		性能及用途
6	572号置换型防锈油	异丙醇	3	有良好的汗液置换及洗净性，防锈性能好，在恶劣的气候条件下，对钢、铸铁等金属防锈期大于1个月
		水	2	
		2，6二叔丁基对甲酚	0.1	
		苯并三唑	0.1	
		全损耗系统用油 L-AN32	13	
		工业煤油	61.8	
7	F-3防锈油	石油磺酸钡	3	有良好的手汗置换性和水膜置换性，适用于各种金属的工序间防锈
		油酸	1	
		三乙醇胺	0.5	
		苯并三唑	0.01	
		正丁醇	0.6	
		透平油	15	
		煤油	余量	
8	HD—1置换型防锈油	石油磺酸钡	4	适用于黑色、有色金属工序间和库房短期防锈。油层薄防锈效果好
		羊毛脂	2.5	
		环烷酸锌	1.5	
		苯并三唑	0.1	
		正丁醇	1.5	
		10# 变压器油	8	
		煤油	余量	
9	洗净油（1）	石油磺酸钡	6	适用于钢、铜、铝等多种金属工序间防锈，手汗洗净性好
		石油磺酸钠	3	
		苯并三唑	0.2	
		邻苯二甲酸二丁酯	2	
		十二烯基丁二酸	1	
		全损耗系统用油 L-AN7	30	
		2# 灯用煤油	54	
		水	2	
		吐温80（环氧乙烷占70%）	1.8	
10	洗净油（2）	石油磺酸钡	2	适用于钢、铜、铝多种金属浸泡封存
		石油磺酸钠	1	
		水	2	
		664或105净洗剂	2	
		苯并三唑	0.1	
		全损耗系统用油 L-AN7	余量	

(2) 溶剂稀释型防锈油

溶剂稀释型防锈油含有挥发性溶剂，或在常温使用时以溶剂稀释。大多数的防锈油与石油（或有机）溶剂都有良好的适应性，涂覆于金属表面后，溶剂便自然挥发掉，形成一层均匀保护薄膜。

使用溶剂大都为石油溶剂如汽油、煤油等，有机溶剂如苯、二甲苯、香蕉水、丙酮、氯化烃等，由于有机溶剂有毒性，并易引起火灾，不可使用。

溶剂稀释型防锈油可分为溶剂稀释型软膜防锈油、溶剂稀释型硬膜防锈油、溶剂稀释型置换性防锈油等。

成膜材料选用沥青、油溶性合成树脂时，溶剂挥发后形成硬膜，一般不粘手、不粘尘土杂质，是抹、擦不掉的透明或不透明薄膜，但又不同于热固性涂料，在石油溶剂如汽油中很容易清洗掉。这类油品防锈性能好，一般用在大型机械设备表面的防锈，有的甚至可用于露天条件下存放的原材料、设备的封存。当采用硬膜防锈封存机械设备时，要注意不能将其沾到封存设备的某些活动部位，否则会因难于清除干净而影响设备的使用，并且在未彻底干燥前，不能重叠堆放，以防互相黏着。

成膜材料为油脂，如羊毛脂、蜡、凡士林、氧化石油脂及其钡皂，则溶剂挥发后形成的膜为软膜，即油膜比较软，能擦、抹掉。这类油品作长期封存用油时，要求有一定的油膜厚度，且多选用氧化石油脂及其钡皂、石蜡、地蜡等成膜剂，溶剂挥发后干涸在金属制品上的油膜可长时期保存，防锈性能好，封存防锈期都在两年以上。但油膜附着较牢，解封比较困难。

溶剂稀释型防锈油的主要产品类型见表14.2-12。

表14.2-12　溶剂稀释型防锈油

序号	产品型号		组分及配比（质量分数）/%		性能及用途
1	硬油膜	1号溶剂稀释型防锈油	玉门五#氧化沥青	31	大件室内长期防锈，油漆过程防锈
			工业蓖麻油	2	
			环烷酸锌	2	
			200#溶剂汽油	65	



续表 14.2-12

序号	产品型号		组分及配比（质量分数）/%		性能及用途
2	硬油膜	硬-2（99＃）	叔丁基酚醛树脂 醇酸树脂 三聚氰氨甲醛树脂 环烷酸铅 十二烯基丁二酸咪唑啉 石油磺酸钡 苯并三唑 邻苯二甲酸二丁酯 200# 溶剂汽油	70 份 24 份 6 份 8 份 3 份 3 份 0.3 份 2 份 200 份	适用于机炮 2～4 年防锈封存，代替原来厚脂封存
3	硬油膜	74-2	叔丁基酚醛树脂 羊毛脂 二壬基苯磺酸钡 苯并三唑 120# 汽油	20 20 10 0.3 余量	用于黑色金属和铜合金制品防锈封存
4	硬油膜	石 47-1	石油树脂 精制 743 钡皂 二壬萘基磺酸钡 苯并三唑 环烷酸锌 120# 汽油	10 20 7 0.4 2 余量	适用于黑色金属和铜合金制品长期防锈 特点：材料来源广，价廉
5	硬油膜	1 号透明硬膜防锈油	101 聚丙烯酸树脂 失水苹果酸酐树脂 萜三唑 油酸三环己胺 2，6 二叔丁基对甲酚 香蕉水	5.65 0.60 0.18 4.24 0.18 74.49	适用于工具、小五金类单件包装防锈。干燥快（1 h）油膜透明
6	软膜油	204-1（苏州）	磺化羊毛脂钙 磺化蓖麻油 苯并三氮唑 乙醇 高速机油	30 5 0.2 2 余量	用于轴承机械工具、金属材料等工业制品的长期封存，对黑色金属的防锈效果特别显著，用时以溶剂稀释
7	软膜油	112-5 薄层油	石油磺酸钡 石油脂钡皂 硬脂酸铝 司本-80 十六烯基丁二酸 2，6 二叔丁基对甲酚 苯并三氮唑 全损耗系统用油 L-AN15 或 L-AN46 工业煤油	15 7 5 2 2～3 0.1 0.2 12 余量	适用于汽车零部件的长期封存
8	软膜油	F-31	石油磺酸钡 羊毛脂镁钡 工业凡士林 全损耗系统用油 L-AN15 二苯胺 2 号灯用煤油	15 10 30 10 0.2 余量	适用于黑色金属长期封存，一般封存期可达 2 年以上
9	软膜油	2＃防锈油	743 钡皂 二壬基萘磺酸钡 全损耗系统用油 L-AN68 200# 溶剂汽油 石油磺酸钠 苯并三氮唑 2，6 二叔丁基对甲酚	100 份 52.8 份 100 份 450 份 30 份 1 份 0.5 份	适用于机床导轨、工具、轴承、枪支等黑色金属的长期封存
10	软膜油	33＃	全损耗系统用油 L-AN46 聚甲基丙烯酸酯 743 钡皂	15 份 6.5 份 45.7 份	适用于多种金属长期封存，目前多用于军械



续表 14.2-12

序号	产品型号		组分及配比（质量分数）/%		性能及用途
10	软膜油	33＃	石油磺酸钡 N-油洗肌氨酸十八胺 苯并三氮唑 2，6二叔丁基对甲酚 200＃溶剂汽油	32份 2份 0.5份 0.1份 150份	适用于多种金属长期封存，目前多用于军械

（3）封存防锈油

封存防锈油是以机械油为基础油，加入油溶性缓蚀剂和其他辅助添加剂配成。它有以下优点：

1）常温涂覆，工艺简单，油膜薄，节约油料。

2）防锈期长、可作室内长期封存，用机械油稀释后又可作工序间防锈用。

3）启封不必清洗，防锈油与润滑油有良好的混溶性，可直接作封存使用。

4）不用溶剂，卫生、安全。

封存防锈油使用时，通常可采取浸泡和涂覆两种形式。

浸泡型封存防锈油常用于小型制品，制品全浸入装在塑料瓶内的防锈油中密封。这种油品缓蚀剂浓度不需要太高，2%或更低即可。一般要加抗氧化剂，使油料与金属接触中不变质。这类油品也可用于密封制品的内部灌油封存。

涂覆型封存防锈油防锈期较长，同时由于油膜薄而透明，故具有用量省和启封方便的特点。这种油品常以数种缓蚀剂复合使用，并有较高的浓度，其缓蚀剂总量一般在10%左右。这类油品的缺点是油膜容易流失，防锈效果没有溶剂稀释型软膜防锈油好。加入添加剂或选用合适的塑料薄膜等外包装，都能防止油膜流失，延长防锈封存期获得较好的防锈效果。这类油品适用于金属的室内长期封存。封存防锈油的配方、性能和用途如表 14.2-13 所示。

表 14.2-13　封存油

序号	产品型号		组分与配比（质量分数）/%		性能及用途
1	浸泡型	沪 E-101	石油磺酸钡 环烷酸锌 羊毛脂 苯并三氮唑 10＃变压器油	0.5 0.5 0.3 0.2 余量	通常用于微型轴承、用塑料管装油、全浸式保存
2	浸泡型	662	石油磺酸钡 羊毛脂 苯甲酸丁脂 变压器油	2 2 1 余量	适用于精密仪表轴承防锈
3	浸泡型	F-41	石油磺酸钡 司本-80 苯并三氮唑 2，6二叔丁基对甲酚 变压器油	0.3～0.4 0.2～0.3 0.02～0.04 0.3～0.5 余量	适用于航空附件内部灌油封存或其他制品全浸状态下长期封存
4	涂覆型	F20-1	二壬基萘磺酸钡 石油磺酸钡 十二烯基丁二酸 羊毛脂镁皂 苯并三氮唑 邻苯二甲酸二丁酯 25＃变压器油	5 10 1 9 0.3 1.5 余量	适用黑色及有色金属零件及材料长期封存。遇水易乳化，是目前比较好的液体防锈油
5	涂覆型	72-1	石油磺酸钡 羊毛脂镁皂 苯并三氮唑 邻苯二甲酸二丁酯 30＃航空机油	25 15 0.3 2 57.5	用于钢、有色金属防锈封存
6	涂覆型	501 特种防锈油	石油磺酸钡 环烷酸锌 石油磺酸钠 15＃车用机油	4 2 1 93	用于黑色金属、铝、镁等有色金属长期封存；有一定的水膜置换性能。对铜及铜合金封存效果较差
7	涂覆型	BM-7	全损耗系统用油 L-AL32 合成馏分（300℃前） 氧化蜡膏钡皂 二壬基萘磺酸钡 聚异丁稀（$M=2\,180$） 2，6二叔丁基对甲酚	90份 10份 30份 20份 2份 0.3份	适用于黑色金属制品及其各种金属表面处理层的长期封存防锈



续表 14.2-13

序号	产品型号		组分与配比（质量分数）/%		性能及用途
8	涂覆型	53＃	二壬基萘磺酸钡 743 钡皂 烷基磷酸咪唑啉 十二烯基丁二酸 苯并三氮唑 聚异丁稀 HH-8 润滑油	7 1 2 1 0.2 7.8 余量	发动机外部油封油，适用于铜、钢、镁及各种镀层。油基稳定性好，对铅腐蚀性甚小
9	涂覆型	3＃浓缩液	二壬基萘磺酸钡 703 防锈剂 苯并三氮唑 25# 变压器油	39 35 3 余量	用变压器油冲稀 3～4 倍后，作长期封存用；适用于钢铁、铜、铝等多种金属和镀层
10	涂覆型	1＃防护油	二壬基萘磺酸钡 司本-80 743 钡皂 羊毛脂镁皂 2，6二叔丁基对甲酚 18# 冷冻机油	4 2 2 4 0.2 余量	适用于轻重武器的擦拭及在南方地区的短期防锈
11	涂覆型	5＃防锈油	羊毛脂镁皂 变压器油	5 95	航空发动机外部，汽车、枪支的油封防锈，适用于有色及黑色金属
12	涂覆型	705 防锈油	兰州蜡膏锌皂 二壬基萘磺酸钡 变压器油	2 2 96	适用于多种金属薄板、电镀板材、各种管材、线材和其他异形材料
13	涂覆型	65-1	石油磺酸钡 环烷酸锌 油酸二环己胺 全损耗系统用油 L-AN32	5 1 2 余量	适用于军械防锈
14	涂覆型	镀铜油	苯并三氮唑 苯二甲酸二丁酯 羊毛脂 YH-10 红油（SY1181—76）	0.2 2 4 余量	用于镀铜零件封存

（4）乳化型防锈油

乳化型防锈油含矿物油、缓蚀剂及乳化剂，使用时以水稀释成水包油型乳化液。用水剂清洗后的工件不必干燥即可涂油，待水蒸发后便在工件表面形成一层保护性的薄油膜。它具有以下特点：

1）成本低，以水代替大量的石油溶剂可节约石油资源，节约费用。

2）施工方便，使用安全，对环境无污染。

目前多用于工序间防锈，也可作长期封存用。

国内乳化型防锈油的品种不多，使用也不广泛，较常用的是 1＃和 22＃乳化型防锈油，具体性能见表 14.2-14。

表 14.2-14　乳化型防锈油

序号	产品型号	组分与配比/%		性能及用途
1	1＃乳化型防锈油	氧化石油脂钠钡皂 石油磺酸钡 石油磺酸钠 烷基酸性磷酸酯 三乙醇胺	80 8 4 5.3 2.7	适用于黑色金属工序间防锈（油:水＝1:7.3），亦可用于成品防锈，但包装前必须烘干
2	22＃乳化型防锈油	皂用酸十八胺（按 1:1 摩尔比） 石油磺酸钡 磺化羊毛脂钠皂 十二烯基丁二酸钠皂 皂用酸二乙醇胺酰胺 全损耗系统用油 L-AN46	8 2～4 2～3 1.5 11～12 余量	主要适用于黑色金属及铝合金，溶液为 5%用于工序间，可达 7～15 天不锈，25～33%的浓度，可封存 1 个月

（5）防锈润滑两用油脂

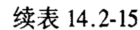
防锈润滑两用油脂是具有防锈和润滑双重性能，可用于机器工作时的润滑，又可用于封存防锈。通常启封后，因与润滑油能很好混溶，故可不必清除而直接安装使用，或试车后，不必另换油料。这类油品一般用于需要润滑或密封的系统。

两用油的品种很多，根据用途可分为防锈润滑油、防锈润滑脂、防锈液压油和防锈内燃机油。每种油脂各有其适用范围、特点及配方，具体见表 14.2-15。

表 14.2-15　防锈润滑两用油脂

序号	产品型号		组分与配比/%		性能及用途
1	防锈液压油	液压设备封存防锈油（液大-2）	烷基硫代磷酸锌 石油磺酸钡 烯基丁二酸 聚甲基丙烯酸酯 2，6 二叔丁基对甲酚 全损耗系统用油 L-AN32	1.9 2.8 0.28 0.19 0.46 余量	用于机床液压系统及液压封存防锈
2		防-1	二壬基萘磺酸钡 环烷酸锌 硫磷化高级醇锌盐 聚甲基丙烯十四酯 2，6 二叔丁基对甲酚 全损耗系统用油 L-AN32	12 2 2 0.2 0.5 余量	适用于机床液压系统及液压筒封存
3		防-2	石油磺酸钡 烯基丁二酸 二烷基二硫代磷酸锌 聚甲基丙烯十四酯 2，6 二叔丁基对甲酚 全损耗系统用油 L-AN32	3 0.3 0.2 0.2 0.5 余量	
4	防锈内燃机油	80＃发动机防锈润滑油	二壬基萘磺酸钡 石油磺酸钙 二烷基二硫代磷酸锌 抗凝剂 甲基硅油 10# 车用机油	3 1.2 0.3 0.18 10×10^{-6} 余量	适用于内燃机的防锈封存及润滑
5		72＃发动机防锈润滑油	二壬基萘磺酸钡 司本-80 甲基硅油 抗凝剂 二烷基二硫代磷酸锌 10# 车用机油	4.8 0.27 10×10^{-6} 0.27 0.48 余量	
6		活塞式航空发动机润滑防锈油	石油磺酸钡 司本-80 二烷基二硫代磷酸锌 硅油 HH-20 航空润滑油	5 0.5 1 10×10^{-6} 93.5	适用活塞式航空发动机内部油封润滑；其防锈性能优于 217，润滑性能不低于 HH-20 使用中较清洁，油中没有明显的积炭颗粒
7	防锈润滑脂	4＃防锈脂	氧化石油脂锂皂 天然橡胶 烷基酚钡 变压器油 航空清油 HH-20	1.5 1 2.5 20 余量	用于航空内燃机封存，也用于钢、铜等零件、工具材料的长期封存
8		1＃防锈脂	硬脂酸铝 油酸 三乙醇胺 正丁醇 冬用枪油	10 6 6 8 余量	用途同 4# 防锈脂，对铸铁非常有效
9	防锈润滑油	防锈试车油	全损耗系统用油 L-AN32 氧化石油脂 石油磺酸钡	90 7 3	用于一般机床床头箱、齿轮箱、变速传动部位试车及防锈封存
10		仪-81	石油磺酸钡 苯并三氮唑 磷酸三丁酯 羊毛脂 聚氧乙烯壬基酚醚 8# 航空润滑油	4 0.5 1 2 0.5 余量	适用于精密仪表轴承的防锈封存（也可用于航空内燃机发动机封存）





续表 14.2-15

序号	产品型号		组分与配比/%	性能及用途
11	防锈润滑油	仪表-82	石油磺酸钡 2 苯并三氮唑 0.5 磷酸三丁酯 1 次磷酰基硬脂酸 0.3 十七烯基咪唑啉 0.5 8# 航空润滑油 余量	适用于精密仪表轴承的防锈封存（也可用于航空内燃机发动机封存）
12		仪-105	十七烯基咪唑啉 1.0 环烷酸锌 1.5 苯并三氮唑 0.2 五氯联苯 0.3 8# 航空润滑油 余量	

(6) 防锈脂

防锈脂在常温为凡士林膏状体，一般以矿物脂（凡士林）或全损耗系统用油（机油）为基体，以皂类或蜡类稠化，并加入油溶性缓蚀剂、助剂配制而成。

防锈脂涂覆成膜后，其膜层为蜡状或膏状厚膜。按材料针入度大小，防锈脂可分为几个等级。针入度为 30～80 者最硬，90～150 为中等，200～325 为最软。使用时加热熔融，成流体状时，浸、刷、喷均可。最软的防锈脂或冷涂脂不加热熔融也可刷涂或抹涂。

国内防锈脂品种较多，大多属于加热浸涂或刷涂一类。其特点是油膜厚，防锈期比较长，适用于大型设备的封存，流失少，油膜强度好，防锈期长等优点。缺点是油封、启封都需要加热，并要求有较好的热稳定性抗氧化稳定性。冷涂脂则可克服以上缺点，可常温涂覆，使用方便。

国内主要品种的性能、配方及用途见表 14.2-16。

表 14.2-16　防锈脂

序号	产品型号		组分与配比/%	性能及用途
1	热涂型	1 号石油脂型防锈脂	精制南充蜡膏 97 二壬基萘磺酸钡 3	机器、设备、零件封存 5 年以上
2		2 号石油脂型防锈脂	精制南充蜡膏 72 二壬基萘磺酸 3 全损耗系统用油 L-AN68 25	
3		1 号防锈脂	蜡膏 65 11# 汽缸油 14 石油磺酸钡 7 司本-80 2 80# 地蜡 12	机器、设备、零件长期封存，可用于室外
4		2 号防锈脂	蜡膏 88 二壬基萘磺酸钡 3 80# 地蜡 6.5 全损耗系统用油 L-AN46 2.5	
5		903 防锈脂	石油磺酸钡 10 司本-80 0.3 工业凡士林 余量	适用于轴承、工具、军械、机械等长期封存，抗海水性效果显著，可用煤油稀释后工序间防锈用
6		905 防锈脂	石油磺酸钡 5 苯并三唑 0.1 司本-80 0.2 工业凡士林 余量	同上，但对铜效果较好
7		201 防锈脂	地蜡 6 硬脂酸 0.3 石油磺酸钡 8～9 工业凡士林 65～70 全损耗系统用油 L-AN46 余量	用于机床、工具、设备的长期封存，也可冷涂
8		301 防锈脂	精制磺酸钙 5 工业凡士林 95	用于医疗食品器械封存



续表 14.2-16

序号	产品型号		组分与配比/%		性能及用途
9	冷涂型	907冷涂防锈脂	石油磺酸钡 羊毛脂镁皂 苯并三唑 二元乙丙胶 邻苯二甲酸二丁酯 地蜡 2，6二叔丁基对甲酚 油溶性金红 医用凡士林	6 6 0.3 0.2 0.6 4 0.25 0.1 余量	用于黑色和有色金属长期封存，特别适用于各种机床的大型铸件冷涂刷，防锈期3年，具有高温不流失，低温不开裂
10	冷涂型	薄层防锈脂	十二烯基丁二酸 石油磺酸钡 苯并三唑 聚异丁烯母液 75#地蜡 医用凡士林	3 7 0.3 27 3～6 余量	用于机床和种金属制品的长期封存防锈，防锈期为3～5年
11	冷涂型	663防锈脂	石油磺酸钡 羊毛脂 苯并三唑 邻苯二甲酸二丁酯 2，6二叔丁基对甲酚 工业用凡士林	10 5 0.1 3 0.1 余量	适用于黑色和有色金属精密机械制品长期封存防锈稀锈后也可用于工序间库存防锈
12	冷涂型	防锈脂	石油磺酸钡 羊毛脂镁皂 苯并三唑 司本-80 2，6二叔丁基对甲酚 二苯胺 工业用凡士林	5 3 0.1 3 0.3 0.3 余量	适用于黑色金属及有色金属零件的封存

2.5　国外防锈油脂

国外防锈油脂在防锈剂中占有很大的比重，性能也非常好，适用范围广，使用量大。下面分别列表几种外国知名品牌供参考，表14.2-17～表14.2-19分别为美国P系列、英国TP系列和日本NP系列防锈剂的用途及分类对照表。

表 14.2-17　美国 P 系列防锈剂种类、特性和用途

序号	种类	名　称	规范编号	用　途	分类对照
1	P-1	薄膜防锈剂（硬、干、冷用）	MIL-C-16173，1级	一般金属表面，室外严酷气候条件下暂时贮存，室内金属长期贮存	NP-0 NP-1
2	P-2	薄膜防锈剂（软膜、冷用）	MIL-C-16173，2级	机械制品的内外表面，金属材料及工具室外临时封存，室内长期封存	NP-2
3	P-3	水置换型薄膜防锈剂（软膜、冷用）	MIL-C-16173，3级	室内短期水置换防锈，室内长期封存；预料要经受盐雾的地方采用MIL-C-81309	NP-3
4	P-6	轻质防锈剂（软膜、热涂）	MIL-C-11796，3级	精密加工的金属表面，轴承等室内长期封存	NP-6
5	P-7	中质防锈剂（冷涂）	MIL-L-3150	机械加工表面室内封存防锈	NP-7
6	P-9	水置换型极轻防锈剂（冷涂）	VV-L-800	精密加工、机械内外表面水置换型防锈，室内封存	NP-8 NP-9
7	P-10	发动机防锈剂	MIL-L-21260；Ⅰ类10、30或多或少0级，Ⅱ类10或30级	内燃机、压缩机、真空泵及附件的封存用于航空发动机、内燃机	NP-0
8	P-11	防锈润滑脂（按要求使用）	MIL-G-10924	航空仪表用，使用温度－54～＋52℃，对海军武器和飞机规定用MIL-G-81322	
9	P-14	无毒防锈剂（食品运输机械和设备用）	MIL-C-10382	军用食品加工机械和运输机械和设备的封存	



续表 14.2-17

序号	种类	名　称	规范编号	用　途	分类对照
10	P-15	液压系统防锈剂		液压起重机专用，所用规范经订货单位同意	
11	P-17	仪表轴承防锈剂	MIL-L-6085	精密加工表面、精密仪器装置、航空轴承、仪表等	
12	P-18	气相缓蚀剂	MIL-I-22110 MIL-P-3420 MIL-F-22019 MIL-B-22020	精密加工表面、忌油机械部件黑色金属的封存，对有色金属及非金属需作适合性能试验合格方可使用	NP-19
13	P-19	薄膜防锈剂（透明、无粘性）	MIL-C-16173，4级	一般金属表面要求防锈透明膜时使用，涂层在4 h内干燥，24 h后按规定方法测定时无黏性	NP-20
14	P-20	接触式和气相缓蚀的润滑剂（气功相防锈油）	MIL-L-46002 MIL-I-23310	陆军用 海军用	
15	P-21	水置换型薄膜防锈剂（软膜、冷涂、低压、蒸汽可除去）	MIL-C-16173，5级	机械制品的脱水防锈软膜、低压蒸汽可除去	

表 14.2-18　英国 TP 系列防锈剂的种类、特性和用途

序号	种类	名　称	组成和特征	涂覆方法	主要用途
1	TP1	硬膜防锈油	内含沥青或增塑树脂、缓蚀剂、挥发性溶剂。溶剂挥发后，留下一层硬膜	刷、浸或喷	室外长期封存
2	TP2	溶剂稀释型软膜防锈油	内含缓蚀剂，及挥发性溶剂，溶剂挥发后留下一层软膜，有水置换性	刷、浸或喷	室内封存
3	TP3	热浸软膜防锈油	以凡士林为基，内加蜂蜡、缓蚀剂、膜厚约0.25～0.5 mm	加热浸涂	室内封存
4	TP4	冷涂软膜防锈油	1）钙皂分散入矿物油中（TP4a） 2）铅皂分散入矿物油中（TP4b）	刷或抹涂	一般机械的防锈
5	TP5	冷抹软膜防锈油	矿物油中加入缓蚀剂，油呈半流动状，油膜不干	抹涂	带有橡胶的金属件防锈
6	TP6	油膜型防锈油	1）TP6a缓蚀剂加入中级机械油中，也可加入润滑剂作防锈润滑用 2）TP6b特种缓蚀剂加入润滑油中	浸、喷、淋涂特定方式涂覆	精密和一般制品的防锈
7	TP7	热浸型可剥性覆层	由乙基纤维素和其他添加剂组成	加热150～200℃涂	外形规则、精密机械的防锈
8	TP8	气相缓蚀剂	挥发性化合物，分解后的缓蚀基团起防锈作用	粉末、纸或加入矿物油中使用	外形复杂制品，不宜涂油的制品及一些机械零件或设备的防锈

表 14.2-19　日本 NP 系列防锈油的种类和用途（摘自 JISK2246—1989）

种　类			代　号	膜的性质	主要用途
指纹除去型防锈油	1种		NP-0	低黏度油膜	一般机械和机械零件除指纹用防锈油
溶剂稀释型防锈油	1种		NP-1	硬质膜	室内及室外金属防锈用
	2种		NP-2	软质膜	主要用于室内金属表面的防锈
	3种	1号	NP-3-1	软质膜	可置换水和海水，主要用于室内金属表面的防锈
		2号	NP-3-2	中、高黏度油膜	
	4种		NP-19	透明、硬质膜	室内外金属防锈用
矿物型防锈油（防锈脂）	1种		NP-6	软质膜	滚动轴承等高精度加工表面的防锈。涂布温度80℃以下



续表 14.2-19

种类			代号	膜的性质	主要用途
防锈润滑油	1种	1号	NP-9	低黏度油膜	金属材料和制品的防锈
		2号	NP-8	低黏度油膜	
		3号	NP-7	中黏度油膜	
	2种	1号	NP-10-1	低黏度油膜	内燃机的保管及中负荷临时运转时的润滑防锈
		2号	NP-10-2	中黏度油膜	
		3号	NP-10-3	高黏度油膜	
气相防锈油	1种	1号	NP-20-1	低黏度油膜	密闭空间的金属防锈用
		2号	NP-20-2	高黏度油膜	

3 气相防锈封存材料

3.1 防锈作用原理

气相防锈封存材料是指以气相防锈剂为基础，利用不同载体和其他辅助剂制成的各种不同类型的防锈材料，如气相防锈纸、气相防锈液、气相防锈油、气相防锈塑料薄膜等。气相防锈材料的防锈作用原理主要来源于气相防锈剂的防锈特性。

气相防锈剂具有两个基本特性：一是其组成中至少有一个或一个以上对金属有缓蚀性能的基团；二是气相防锈剂在常温下还需有一定的蒸汽压力和对金属表面的吸附性及一定的水溶解性。

当金属处于VIC蒸汽压产生的气体的气氛中时，VIC分子吸附在金属表面达到一定浓度后，与金属反应生成不溶于水的络合物，或生成致密而又稳定的氧化膜（钝化膜），把金属覆盖起来，从而保护金属免遭腐蚀。

气相缓蚀剂通过挥发成为气体，经扩散而到达金属表面，其历程可能有两种不同的方式：一是先吸附后分解，即VIC以其分子状态挥发，以扩散并吸附于金属表面后与表面的凝露水发生水角或离解。分出保护性基团而起到保护作用。另一种是先分解后吸附，即VIC分子在空气中潮气的作用下先发生离解或水解，分解出有保护作用又能挥发的基团，这些基团经过挥发、扩散到达金属表面，从而抑制金属的腐蚀。

3.2 选用原则

（1）选用要求

影响气相防锈封存材料使用的主要因素有：

1）温度　气相防锈封存材料及其封存的制品不能贮存在高于65℃场合，可用在0℃以下的场合。在温暖地区，气相防锈封存材料及其封存的制品应很好地密封，以防气相缓蚀剂蒸发、迁移而损失。

2）相对湿度　包装后的气相防锈封存材料及其封存的制品，不允许保存在相对湿度大于85%的环境中。

3）光照　包装后的气相防锈材料及其包装的制品应避光存放。不可避免时，应用遮光的材料将其屏蔽。

4）气流　在有强气流场合，气相防锈封存材料及其封存的制品不仅要很好的密封，而且应外加屏蔽。

5）酸及其蒸气

① 盐酸类型的金属清洗剂及其任何含有硫的溶剂都不能用于采用气相防锈包装材料防锈包装前的清洗。

② 防锈包装材料及其包装的制品不能贮存在含盐酸、氯化氢、硫化氢、二氧化硫或其他酸蒸气的工业烟气中。

当气相防锈包装材料的包装有下列情况之一，不能用于制品的防锈包装：

a）包装袋或容器被刺破或其他破损，致使气相防锈包装材料暴露着。

b）无生产检验合格证。

c）虽有生产检验合格证明，但入厂检验不合格。

d）种类、型号不明或不符合使用要求者。

e）生产日期距使用时间超过一年。

以上情况重新经过气相缓蚀性能试验或动态湿热试验仍合格者除外。

（2）使用限制

使用过程中除非另有说明和验证数据，气相防锈包装材料不能用于保护光学装置和高爆炸性物质以及与其相连的发射剂的产品上。

涂有防腐剂或润滑剂保护的精密活动部件的组合件，如用气相防锈包装材料包装贮运后影响制品性能及技术要求也不能使用气相防锈包装材料。同时，气相防锈包装材料因含有化学药品，不能用来包装食品。

此外，使用气相防锈包装材料时还应把握以下规定：

1）与有色金属接触的限制

① 气相防锈包装材料在同铝及铝合金以外的有色金属直接接触前，必须按GB/T 14188—935.3.3条进行接触腐蚀性试验，合格方可使用。

② 含有锌、锌板、镉、隔反、锌基合金、镁基合金、铅基合金及其他含有大于30%的锌或大于9%的铅的合金及其制品，或者经过其他方法处理或屏蔽后采用气相防锈材料包装前，必须按GB/T 14188—1993进行适应性试验，合格后方可使用。

2）与非金属材料接触的限制　含有塑料、橡胶、油料、涂料等非金属材料的零部件、组合件，按GB/T 14188—935.3.2条进行适应性试验合格后，可用气相防锈包装材料包装。

3）不同气相防锈包装材料混用的规定　不同气相防锈包装材料混用时，应按一种新的气相防锈包装材料对待，当气相缓蚀剂性能试验合格，可用于同一包装。

4）清洁与干燥　制品使用气相防锈材料包装前，应认真地清洗干净，必要时进行干燥。在气相防锈包装过程中，严禁赤手接触制品，当不能用机械化或半机械化程序完成包装时，其清洁工序最好采用含5%～10%置换型防锈油或脱水防锈剂的溶剂汽油或煤油清洗，以防手汗或残留水分带来的锈蚀隐患。

5）与润滑剂的联合使用　当相防锈包装材料用于润滑剂的组合件时，应取得GB/T 14188—1993规定的该产品技术所许可的适应性试验合格证明。在气相防锈包装材料用于组合件包装之前，应除去组合件上多余的油脂，如果是分散均匀并结合到基体的粘结剂或固体润滑剂则不用除去。



3.3 分类及主要品种

气相防锈材料是气相防锈剂利用不同载体和其他辅助剂制成的各种不同类型的防锈材料，主要分为气相防锈纸、气相防锈液、气相防锈油、气相防锈塑料等。当然，气相缓蚀剂本身就是无载体的气相防锈材料。

(1) 气相缓蚀剂

气相缓蚀剂（VCI）是一种不需与金属接触，在常温常压下具有一定蒸气压，能自动挥发充满包装内部空间，并在金属表面形成一层连续的缓蚀薄膜，抑制大气的腐蚀，从而起保护作用的防锈材料。这种缓蚀剂对于金属制品的封存包装、运输、贮存和保管都具有重大意义。

它具有以下特点：一是适用性强，特别适用于那些形状复杂的产品。这是由于气相缓蚀剂以气体形式充满整个包装空间。二是使用简便，效率高。操作使用方便，不需特殊的工艺设备，还能减少生产面积和工序间的运输量，降低劳动强度，并提高劳动生产率。包装前不需要涂油，启封后也不需要清洗，并在很短时间内可拆封使用。三是封存能力强。既可用于工序间的短期防锈，也可用于产品的长期封存。在密封较好的条件下使用，防锈期可达 5～10 年。四是可以使包装外观清洁美观，表面无油脂。五是成本一般比较低廉。六是因其能挥发，操作现场需保持良好通风。

气相缓蚀剂的种类很多，可分为无机化合物和有机化合物。

1) 无机化合物　通常对钢有效的无机缓蚀剂是氨水、碳酸铵、碳酸氢铵、铬酸铵、重铬酸铵、磷酸二氢胺、磷酸氢二胺等。这些缓蚀剂一般在水解后生成氨向空间扩散后又溶于金属表面水膜中，形成碱性的氢氧化铵溶液膜，对钢铁起防锈作用。

2) 有机化合物　有机化合物的种类很多，可分为以下几类：

① 有机胺的无机酸盐。包括亚硝酸盐（亚硝酸环己胺、亚硝酸二环己胺、亚硝酸二异丙胺、亚硝酸二异丁胺、亚硝酸三乙醇胺等）、铬酸盐（铬酸环己胺、铬酸二环己胺、铬酸十八胺等）、磷酸盐（磷酸环己胺、磷酸二环己胺、磷酸单乙醇胺等）、碳酸盐（碳酸环己胺、碳酸二环己胺、碳酸单乙醇胺等）、硼酸或钼酸的三乙醇胺等。其中铬酸盐对有色金属有效。

② 有机酸的胺盐及亚胺盐和酯类。包括苯甲酸单乙醇胺、苯甲酸三乙醇胺、苯甲酸胺、3,5－二硝基苯甲酸六次甲基亚胺、硝基苯甲酸胺、水杨酸环已胺、辛酸环已胺、已二酸二丁酯、苯甲酸丁酯、铬酸叔丁酯等。

③ 有机酚及其衍生物。包括硝基酚、邻硝基酚、邻硝基酚钠盐、邻硝基酚二环已胺、邻硝基酚四乙烯五胺或三乙烯四胺、邻硝基酚十八胺与2,4－二硝基酚铵等。此类气相缓蚀剂对铸铁有防锈效果。

④ 有机杂环化合物。包括苯并三氮唑、双苯并三氮唑、烷基苯并三氮唑、硝基苯并三氮唑、吲唑等。此类气相缓蚀剂对铜有防锈效果。

⑤ 其他有机化合物。主要为有机胺类或醇胺类如环已胺、二环已胺、三乙醇胺、六次甲基四胺、尿素等。此类化合物不能单独用作气相缓蚀剂，需与其他组分混合使用。

重要的气相缓蚀剂的成分和性能见表 14.2-20。

表 14.2-20　重要的气相缓蚀剂的成分和性能

类　别		种　类	化　学　式	特点及用途
无机化合物		氨水	NH_4OH	无色，有极强刺激臭味，溶于水和乙醇，呈碱性可作为黑色金属工序间气相缓蚀剂使用
		碳酸铵	$(NH_4)_2CO_3 \cdot H_2O$	无色立方晶体，分解温度 58℃，溶于水，不溶于乙醇，可作为钢的气相缓蚀剂使用
		磷酸氢二铵	$(NH_4)_2HPO_4$	钢的气相缓蚀剂，一般不单独使用，与碳酸氢钠、亚硝酸钠配合成混合型，多以溶液或涂纸等形式使用，涂布量约 20～30 g/m^2，粉末约 300 g/m^3
		铬酸铵	$(NH_4)_2CrO_4$	黑色与有色金属的气相缓蚀剂
		重铬酸铵	$(NH_4)_2Cr_2O_7$	黑色与有色金属的气相缓蚀剂
有机化合物	有机胺的无机酸盐	亚硝酸环己胺	$C_6H_{11}NH_2 \cdot HNO_2$	黑色金属的气相缓蚀剂蒸气压，21℃时为 0.357 Pa，在 65℃和相对湿度为 100%时，保护率为 100%
		亚硝酸二环己胺	$(C_6H_{11})_2NH \cdot HNO_2$	白色结晶状物质，熔点为 178～180℃，能溶于水，水溶液 pH 值为 7，能溶于有机溶剂中，容易被酸、碱和日光所分解；蒸气压较低，21℃时为 0.015 9 Pa，防锈能力随着温度降低而降低，单位体积或面积中含量增加而增强，纸的涂布量为 11～22 g/m^2，固体粉末 35 g/m^3，对钢铁、钢发蓝、钢磷化、铝、镍、铬、钴等缓蚀；对铜、铜合金、锌、镉、锡、银镁及其合金不保护或引起腐蚀
		亚硝酸二异丙胺	$(C_3H_7)_2NH \cdot HNO_2$	气相缓蚀剂：蒸气压在 15.6℃时为 0.645 Pa，22.5℃时，为 0.704 Pa，对钢、铬、锡等缓蚀，对铝、黄铜、青铜、镁、锌、银等有侵蚀；对橡胶、皮革、塑料、涂料涂层、木材以及里衬材料等无作用
		亚硝酸二异丁胺	$(C_4H_9)_2NH \cdot HNO_2$	黑色金属的气相缓蚀剂，保护性质类似于亚硝酸二环己胺；使用形式：溶液防锈材料，也可用作油脂与涂料的添加剂
		铬酸环己胺	$(C_6H_{11}NH_2)_2 \cdot H_2CrO_4$	气相缓蚀剂；对钢、铁、铜及其合金、锌、镍、铝及氧化的镁等有效；使用形式：气相纸、气相粉末、溶液等



续表 14.2-20

类别		种类	化学式	特点及用途
有机化合物	有机胺的无机酸盐	铬酸二环已胺	$[(C_6H_{11})NH]_2 \cdot H_2CrO_4$	黄色结晶粉末，熔点 120～122℃，易溶于水和乙醇，其水溶液 pH 值 6.8～7.2，是钢、黄铜、锌、镍、氧化镁、铝合金等的气相缓蚀剂
		铬酸十八胺	$C_{18}H_{37}NH_2 \cdot H_2CrO_4$	淡黄色粉末，不溶于水，溶于乙醇，是黄铜、铝的气相缓蚀剂
		磷酸环已胺	$(C_6H_{11})\ NH_3 \cdot H_2PO_4$	白色结晶粉末，熔点为 210.5～211.5℃，可溶于水，对钢铁、黄铜、铝合金等有一定的缓蚀效果
		磷酸二环已胺	$[(C_6H_{11})_2NH_2] \cdot H_2PO_4$	钢的大气缓蚀剂，在 65℃时和相对湿度 100% 时，缓蚀率为 50%
		碳酸环已胺	$(C_5H_{11}NH_2)_2 \cdot H_2CO_3$	白色粉末，具有氨气味，溶点为 110.5～111.5℃，无毒，易溶于水及乙醇，其水溶液为强碱性，抗 SO_2 腐蚀性较好；有效用量一般是 0.5～10 g/m^3，纸上涂布量 20～40 g/m^2，蒸气压：在 25℃时为 53.33 Pa，45℃时为 439.96 Pa，对铜与铜合金有破坏使用。常与亚硝酸二环已胺混合使用
		碳酸二环已胺	$[(C_6H_{11})NH]_2 \cdot H_2CO_3$	是钢、铁、铝、铅、镍、黄铜的气相缓蚀剂；不保护铜、锌，由于在空气中稳定性差，不能用作长期封存；对涂料有破坏作用，常与亚硝酸二环已胺混合使用
		碳酸单乙醇胺	$(HOCH_2CH_2NH_2)_2 \cdot H_2CO_3$	钢、铁、硅铝合金的大气缓蚀剂；对铜、镍、锌有破坏作用；在氯离子存在下，保护性能降低；在完全密封时，由于形成分解产物，相反会有腐蚀的危险，故包装时应透气；用于水中作缓蚀剂，最低含量为 0.03%
		四硼酸三乙醇胺	$[(HOCH_2CH_2)_3N]_2 \cdot H_2B_4O_7$	是钢、锌、钢镀锌、钢镀镍的气相缓蚀剂
		钼酸三乙醇胺	$[(HOCH_2CH_2)_3N]H_2NoO_4$	是钢和镍的气相缓蚀剂
	有机酸的胺盐及亚胺盐和酯类	苯甲酸单乙醇胺	$(NH_2CH_2CH_2OH)_3N \cdot HOOC \cdot C_6H_5$	白色粉末，是一般黑色金属气相缓蚀剂，能溶于水和乙醇，30℃时蒸气压为 0.173 Pa，一般不单独使用，常与尿素、亚硝酸钠混合成溶液，涂在纸上使用，在水中作缓蚀剂的最低含量对 20 钢为 0.05%
		苯甲酸三乙醇胺	$(NH_2CH_2CH_2OH)_3N \cdot HOOC \cdot C_6H_5$	白色絮状结晶体，能溶于水和乙醇，是钢的气相缓蚀剂，可配成气相防锈溶液使用，工件浸入几秒，取出后，封入塑料袋内
		苯甲酸胺	$NH_4OOC \cdot C_6H_5$	是黑色金属的气相缓蚀剂；对镍、铜墙铁壁和黄铜不保护，也可加入到涂料涂层中作缓蚀剂
		邻硝基苯甲酸六次甲基亚胺	$CH_2\ (CH_2)_5NH \cdot HOOC \cdot C_6H_5$	铝、锡、镍、银和钢的气相缓蚀剂，对铜、黄铜、镉和铅不完全保护。使用形式：防锈纸涂布量 1.5～2.0 g/m^2，也可以在乙醇溶液中使用
		已二酸二丁酯	$C_4H_9OOC\ (CH_2)_4 \cdot COO\ C_4H_9$	是钢、黄铜和锡的气相缓蚀剂；使用方式：气相防锈纸和防锈油
		苯甲酸丁酯	$C_6H_5COOC_4H_9$	是镍、铜和黄铜的气相缓蚀剂；不完全保护钢和锌；不保护铝
		铬酸叔丁酯	$C_4H_9HCrO_4$	棕红色液体，不稳定，见光遇水要分解，而且在纸上使原纸变脆；25℃时蒸气气压为 5.8 Pa；适用于钢、铜及铜合金、锌、镁
	有机酚及其衍生物	邻硝基酚钠盐	$NO_2C_6H_4ONa$	是钢、铁、锌、锡、铜和铜合金的气相和水溶性缓蚀剂
		邻硝基酚二环已胺	$NO_2C_6H_4OH \cdot\ (C_6H_{11})_2NH$	黄色结晶体，溶点 110～112℃易溶于水和乙醇，挥发速度快，气味较大，一般不单独使用，与苯并三氮唑按 1:1 混合使用；适用于钢、铁、铜、铝
		邻硝基酚四乙烯五胺	$NO_2C_6H_4OH \cdot NH_2\ (CH_2CH_2NH)_3 \cdot CH_2CH_2NH_2$	红色透明液体，溶于乙醇，常与苯并三氮唑混合使用；适用于钢、铁、铜、铝
		邻硝基酚十八胺	$NO_2C_6H_4OH \cdot\ (C_{18}H_{37}NH_2)$	是钢、铁、铜、铝的气相缓蚀剂



续表 14.2-20

类别		种类	化学式	特点及用途
有机化合物	有机杂环化合物	苯并三氮唑		无色或淡黄色的絮状针状结晶，无臭，溶点 95 ~ 198℃，在 98 ~ 100℃时升华，极易挥发；蒸气压：30℃时，为 5.32 Pa，70℃时为 6.67 Pa，100℃时为 173 Pa 在极性溶剂中溶解，在水中溶解度 25℃时为 1.96%，其水溶液的 pH 值为 5.5 ~ 6.5。对铜与铜合金的缓蚀能力好；对锌以及镀锌、镀镉等有一定的效果，为了适应对钢和其他金属的防锈性能，常与乌洛托品、亚硝酸二环胺等混合使用
		烷基苯并三氮唑		是铜与铜合金的气相缓蚀剂
		硝基苯并三氮唑		淡黄色结晶固体，防锈效果比苯并三氮唑好，尤其抑制氨侵蚀能力较强，为铜与铜合金的气相缓蚀剂
	其他	乌洛托品（六次甲基四胺）	$(CH_2)_6N_4$	白色到淡黄色结晶粉末，无毒、无臭，对皮肤有刺激作用，易燃，稍有潮解性，能溶于汽油，一般不单独使用，与亚硝酸钠、苯甲酸钠混合使用，为钢的气相缓蚀剂
		尿素	$(NH_2)_2CO$	工业级为白色结晶体或颗粒状，无毒、无臭、无味，在空气中能吸收水分而潮解，在真空中能升华，加热分解为 CO_2 和 NH_3 分解温度 132.7℃；一般不单独使用，与亚硝酸钠、苯甲酸钠混合使用，作工序间防锈，涂布量 20 ~ 40 g/m²，为钢的气相缓蚀剂

（2）气相防锈粉末

把气相缓蚀剂粉末或结晶直接散（或用喷粉瓶喷）在制品表面上，或用小器皿盛装后，放在包装物内，或以透气的纱布、纸袋装好后，悬挂于产品四周，或将气相缓蚀剂粉末用粘结剂和填充剂一起压制成片剂或丸剂分开摆在制品表面周围适当部位。精密制品以及不允许粉末污染者，用片剂较恰当。金属表面与气相缓蚀剂的距离不能太远，一般不超过 30 cm，每 m^3 空间的用量不少于 35 g。

（3）气相防锈水剂（溶液）

将气相缓蚀剂溶于蒸馏水或有机溶剂中，配成溶液，溶液含量为 8% ~ 10%浸涂或喷洒在产品表面，外层用石蜡或塑料薄膜包装。有时也可使制品浸泡在盛有溶液的瓶子中，并加盖储存，或把这种溶液浸渍在包装箱的内衬板上，使包装内物品受到防锈保护。在金属的机械加工过程中，还可在一定的密封条件的房间内，对工件进行定期喷淋溶液防锈。

（4）气相防锈纸

将气相缓蚀剂溶于蒸馏水或有机溶剂中，配成溶液，然后浸涂、刷涂或滚涂在防锈纸的表面，干燥或稍干后即成为气相防锈纸。纸上含气相缓蚀剂一般为 10 ~ 30 g/m^2。气相防锈纸的原料以前大都使用牛皮纸，因它具有一定的强度，对金属的腐蚀性较低，但为了提高防水、耐油等其他特性，最近已采用石蜡牛皮纸、聚乙烯复合纸、铝箔粘合纸，沥青夹层防水纸等。

在防锈包装方面使用气相防锈材料时，气相防锈纸是应用最广泛的。目前市场上供应的气相防锈纸按使用对象大体可分为钢用气相防锈纸、铸铁用气相防锈纸、铜与铜合金用气相防锈纸、铝与铝合金用气相防锈纸、以及铜铁合用气相防锈纸和其他多效气相防锈纸等。

（5）气相防锈塑料薄膜

气相防锈塑料薄膜是以热塑性塑料如高压聚乙烯薄膜作为气相缓蚀剂的载体，采用涂覆法即将气相缓蚀剂与未成型的塑料混合，在挤压机上吹塑制成的透明塑料膜。它除具有一般气相防锈材料的性能外，还有焊接性、透明性等特点。通常可直接用此薄膜包扎或做成塑料袋装金属制品，并热焊封袋口。这种防锈方法具有简化包装、美化装璜、提高工效、除低成本等优点。对钢铝及其合金的防锈期两年，并对黄铜、镀锌钝化、镀镉钝化件有适用性。

目前，新发展的技术有压敏自封性气相防锈塑料薄膜、收缩性气相防锈塑料薄膜、多孔多层结构的弹性气相防锈塑料薄膜。

（6）气相防锈油

将油溶性气相缓蚀剂溶解于润滑油中制得的防锈油称气相防锈油或挥发性防锈油。是一种有良好接触防锈性能，又有良好的不接触的防锈性能，兼具有一定润滑性能的防锈油。根据使用对象不同，利用不同的基础油和油溶性缓蚀剂，可配制成具有不同特性的油品，具有基础油相当的润滑性、酸中和性、水置换性。主要用于发动机、传动装置、齿轮箱、空压机以及各种容器、桶等密闭系统内腔金属表面的暂时性封存防锈。一般可将气相防锈油注入或喷入到设备的内腔，在试车时即以此油作试车用润滑油，试车完毕，此油留在设备中作封存用。除浸油的部分受到保护外，未浸到油的部分也因油中含有可挥发的缓蚀剂而受到保护。密闭系统内腔金属表面在储存和运输中产生的锈蚀，不像裸露的金属表面那样容易被人们及时发现，而往往只有在使用前打开检查或损坏维修时才被发现，这时锈蚀已相当严重造成重大损失，因此气相防锈油的使用日益受到人们的重视。气相防锈油的使用量一般为 6 ~ 8 g/m^3。

（7）气相防锈粘胶带

是一种具有气相防锈性能的压敏粘胶带。当粘贴到金属表面时，对金属表面起防锈作用，去除时拉开即可，非常方便。

气相防锈粘胶带以聚乙烯薄膜为基体，耐水、耐油，涂上气相缓蚀剂与压敏黏胶剂即成粘胶带。压敏粘胶剂通常是由溶剂活化的弹性主体材料，配合增黏剂、胶黏剂、增塑剂、防老化剂、缓蚀剂等辅助成分组成。使用的缓蚀剂包括气相缓蚀剂和油溶性缓蚀剂，使黏胶剂既具有气相防锈性，又具有接触防锈性。气相防锈粘带有一定的机械强度及柔软性，应用于汽车零件、刃具、机床导轨、低粗糙度金属薄层上，可以保护它们不受机械碰撞及防尘埃污染。也可用于大型构件组装焊接前的防锈和金属管道的长期防锈。

（8）气相防锈缓冲材料及其他气相防锈材料

气相防锈缓冲材料是指将气相缓蚀剂浸于含缓冲材料如泡沫的塑料中，将防锈、缓冲、防振集中于一体的防锈包装材料。主要用于工量具、电器产品的防锈、防振，特别可用作大型钢板、钢卷材料的封边防锈。



多孔吸湿材料也可作气相缓蚀剂的载体，如沸石、硅胶等。干燥后再浸气相缓蚀剂的溶液，然后再自然干燥或用滤纸等吸湿材料除去过剩的溶液，这样既吸湿又防锈是理想的防锈材料，适用于较大新产品封存。此外，在除锈液、金属加工液中也使用了气相缓蚀剂。

3.4　典型配方及配制工艺

以上几类气相防锈材料，采用不同的配方可达到不同的技术要求和适用范围。表 14.2-21 和表 14.2-22 分别列出了常用的配方。

3.5　国外材料的种类、性能

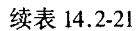
日本气相缓蚀剂的品种简称及使用形式见表 14.2-23。

前苏联有机气相缓蚀剂材料的种类、组分及用途见表 14.2-24。

表 14.2-21　常用气相防锈纸及粉末和溶液的配方

序　号	名　　称	主要组成及配比	技术要求	适用对象及效果
1	01 号或或 653 号气相纸	亚硝酸钠　30 份 尿素　30 份 苯甲酸钠　20 份 蒸馏水　160 份	涂布量： 缓蚀剂 7 ~ 9 g/m² 防潮蜡烛 0 ~ 12 g/m² 规格：400 mm × 1 000 mm	钢铁、发蓝、铝合金的防锈封存
2	1 号气相纸	亚硝酸二环己胺　56 ~ 72 份 聚乙二醇　23 ~ 28 份 蒸馏水　400 ~ 480 份	涂布量： 缓蚀剂　12 ~ 15 g/m² 15 ~ 20 g/m² 气相纸背面分为：涂防潮蜡、不涂防潮蜡以及复合塑料三种类型 规格：400 mm × 1 000 mm	钢铁、发蓝、铝合金的防锈封存
3	11 号气相纸	亚硝酸钠　11 份 尿素　11 份 苯甲酸单乙醇胺　22 份 蒸馏水　88 份	涂布量： 缓蚀剂 8 ~ 12 g/m² 防潮蜡烛 15 ~ 20 g/m² 规格：660 mm × 1 150 mm	钢铁、铝合金的防锈封存适用于轴承、工具等
4	2 号气相纸	亚硝酸钠　31.3% 尿素　31.3%	涂布量： 缓蚀剂 40 ~ 60 g/m²	钢铁、发蓝、镀锡镀铬的防锈封存
5	新 2 号气相纸	单乙醇胺　6 600 mL 苯甲酸　7 900 g 乌洛托品　6 000 g 明胶　500 g 蒸馏水　33 000 mL	涂布量： 缓蚀剂 10 g/m²	钢、铁、发蓝的防锈封存吸潮性小
6	新 3 号气相纸	乌洛托品　6 份 苯甲酸单乙醇胺　10 份 苯甲酸钠　3 份 蒸馏水　60 份	涂布量： 缓蚀剂 15 ~ 20 g/m² 规格：1 000 mm × 810 mm	钢铁发蓝的防锈封存
7	W12 气相纸	亚硝酸二环己胺　360 g 尿素　390 g 亚硝酸钠　390 g 乌洛托品　520 g 明胶　104 g 蒸馏水　11 400 mL	涂布量： 缓蚀剂 25 g/m²	钢、铁、发蓝的防锈封存
8	6901 号气相纸	苯甲酸单乙醇胺　18% 尿素　8.25% 亚硝酸钠　8.25% 蒸馏水　65.5%	涂布量： 缓蚀剂 8 g/m² 防潮蜡烛 10 g/m² 规格：1 092 mm × 787 mm	钢、铁、发蓝的防锈封存
9	7005 号气相纸	苯甲酸三乙醇胺　43.7% 甘油　12.5% 蒸馏水　43.8%	涂布量： 缓蚀剂 8 g/m² 防潮蜡烛 10 g/m² 规格：41 092 mm × 787 mm	钢、铁、发蓝的防锈封存
10	15 号气相纸	三乙醇胺　45 ~ 47% 苯甲酸钠　16 ~ 20% 二氧化碳　1.5 ~ 2% 蒸馏水　35 ~ 37%	涂布量： 缓蚀剂 60 ~ 80 g/m²	钢、铁的防锈封存用于轴承防锈包装




续表 14.2-21

序 号	名 称	主要组成及配比	技术要求	适用对象及效果
11	651 号气相纸	乌洛托品 29% 苯甲酸钠 4% 亚硝酸钠 29% 蒸馏水 38%	涂布量： 缓蚀剂 20 ~ 30 g/m²	钢、铁、发蓝的防锈封存用于轴承、量刃具、卡具防锈包装
12	652 号气相纸	亚硝酸钠 20% 苯甲酸钠 4% 明胶 0.45% 蒸馏水 75.7%	涂布量： 缓蚀剂 10 g/m²	抗盐雾性较强，适用于钢铁的防锈封存，用于板材、线材、管材料库存防锈
13	653 号气相纸	亚硝酸钠 32% 苯甲酸钠 4% 尿素 32% 蒸馏水 32%	涂布量： 缓蚀剂 20 ~ 30 g/m²	抗湿性较强，适用于钢铁的防锈封存，用于轴承、汽车、活塞的防锈封存
14	苯甲酸铵气相纸	苯甲酸 1.76 份 氨水 （25%）2.5 份 亚硝酸钠 1.2 份 蒸馏水 8 份	涂布量： 缓蚀剂 20 g/m²	吸湿性小，抗盐雾性较强，适用于钢铁的防锈封存
15	气相防锈溶液	苯甲酸铵 10% 亚硝酸钠 20% 碳酸氢钠 3% 甘油 5% 蒸馏水 余量	将零件浸入此溶液中 10 ~ 15 min，取出后用纸包好	钢铁、发蓝的防锈封存
16	19 号气相纸	苯并三氮唑 1 200 g 苯甲酸钠 400 g 苯甲酸铵 400 g 亚硝酸钠 500 g 明胶 500 g 蒸馏水 1 5000 g	涂布量： 缓蚀剂 7 ~ 10 g/m²	钢铁、发蓝、铜及铜合金、镀镉、镀锌的防锈封存
17	W41 号气相纸	苯并三氮唑 87.5 份 亚硝酸二环己胺 87.5 份 十八烷胺 700 份 乙醇 10 500 份	涂布量： 缓蚀剂 15 ~ 20 g/m²	钢铁、发蓝、铜及铜合金、铝及铝合金、镀镉、镀锌的防锈封存
18	W25 气相纸	苯并三氮唑 150 份 亚硝酸二环己胺 150 份 十八烷胺 300 份 乙醇 10 500 份	涂布量： 缓蚀剂 8 ~ 10 g/m²	钢铁、发蓝、铜及铜合金、铝及铝合金、镀镉、镀锌的防锈封存
19	9 号气相纸	苯并三氮唑 50 份 乌洛托品 33 份 苯甲酸铵 17 份 蒸馏水 300 份	涂布量： 缓蚀剂 7 ~ 10 g/m²	钢铁、发蓝、铜及铜合金、铝及铝合金、镀镉、镀锌的防锈封存
20	16 号气相纸	2,4 －二硝基粉二环己胺 50% 亚硝酸二环己胺 20% 邻硝基酚钠 30%	涂布量： 缓蚀剂 10 ~ 15 g/m²	钢铁、发蓝、铜合金、铝合金的防锈封存
21	06 号气相纸	5%亚硝酸二环己胺 2.5% 4%苯并三氮唑 150% 5%乌洛托品 75%	涂布量： 缓蚀剂 10 g/m²	钢铁、发蓝、铜合金的防锈封
22	753 号气相纸	苯甲酸钠 7.7% 亚硝酸钠 11.53% 苯并三氮唑 2.4% 尿素 11.53% 蒸馏水 余量	涂布量： 缓蚀剂 15 g/m²	钢、铜及铜合金的防锈封



表 14.2-22 气相防锈薄膜和气相防锈油的配方

名称		配方/%		性能及用途
气相防锈薄膜	CF-4	阿拉伯树胶 月桂酸环己胺 苯甲酸二乙醇胺 辛酸二环己胺 苯并三氮唑 抗氧剂 甲醛（40%） 乙醇 蒸馏水	5~10 10~15 1~2 1~2 0.5~1.0 0.03~0.04 0.03~0.04 10~15 80~90	以高压聚乙烯薄膜为基体材料，在其表面涂覆含有气相缓蚀剂的阿拉伯树胶溶胶，经脱溶剂后固化而制成 甲醛作为阿拉伯树胶的坚膜剂及防霉剂，月桂酸环已胺是缓蚀剂，又是表面活性剂。对聚乙稀薄膜有润湿性，并能降低阿拉伯树胶的表面张力，增加树胶与聚乙醇胺配合使用，能防止结晶析出，形成均匀涂层，对钢、铝及其合金、铜有良好的防锈能力
	CF-7	辛酸二环已胺 癸酸二环已胺 磷酸环已胺 邻苯二甲酸二丁酯 高压聚乙稀 抗氧剂	1.0~1.4 1.0~1.4 0.5~1.5 0.2~0.3 100 0.1~0.2	高压聚乙烯熔融指数4~7，BF-7是在高压聚乙烯中掺和预定气相缓蚀剂后，投料于挤压机中，混合塑料受热，在压力作用下，流态塑料通过口模而制成管坯，由压缩空气吹塑成管中空薄膜，经过流空气冷却定型而制成。对钢、铝及其合金有良好防锈能力，对镀铬、镀锌钝化有一定的适用性
气相防锈油	1号	辛酸三丁胺 苯三唑三丁胺 石油磺酸钠 石油磺酸钡 司本-80 全损耗系统用油 L-AN32	1 1 0.5 0.5 1 余量	具有接触防锈和气相防锈能力，能适用于多种金属，主要用于与油接触且密封的体系，如齿轮箱等应注意油品对橡胶等非金属件的适用性。适用于钢、黄铜、纯铜、铝
	2号	癸酸二环已胺 苯三唑三丁胺 石油磺酸钠 司本-80 全损耗系统用油 L-AN32	1 1 0.5 2 余量	对钢、黄铜、铝表铜、纯铜、铝均有一定气相防生锈和接触防锈性能
	3号	石油磺酸钠 辛酸二环已胺 低黏度机械油	0.5~1 0.5~1.0 余量	对钢、铜、铸铁防锈性能较好
	SYQ-10	脂肪酸 有机胺 醇溶剂 羊毛脂镁皂 苯三唑 基础油	5~7 4~6 1~3 3~5 0.3 余量	具有气相防锈与接触防锈性能

表 14.2-23 日本气相缓蚀剂的品种简称及使用形式

适用基体	序号	缓蚀剂名称	使用形式			
			粉末	防锈纸	防锈薄膜	防锈油
钢铁及其合金	1	亚硝酸二环已胺	最多	最多	部分使用	不使用
	2	辛酸二环已胺	已不使用	部分使用	已不使用	使用
	3	碳酸环已胺	最多	部分使用	已不使用	不使用
	4	月桂酸环已胺	已不使用	最多	最多	不使用
	5	亚硝酸二异丙胺	最多	最多	最多	不使用
	6	亚硝酸硝基萘胺	已不使用	最多	不使用	不使用
	7	DICHAN80% DIPAN20%	最多	最多	最多	不使用
	8	苯甲酸单乙醇+尿素+亚硝酸钠	已不使用	最多	最多	不使用
	9	亚硝酸二氰基二咪	已不使用	最多	已不使用	不使用
	10	1，4-氧氮环已烷月桂酸盐	已不使用			
铜及其合金	1	苯并在氮唑	最多	最多	最多	部分使用
	2	烷基苯并三氮唑	最多	最多	最多	最多

表 14.2-24　前苏联有机气相缓蚀剂材料的种类、组分及用途

种类牌号	主要组分	保护的金属及合金
		各种牌号的钢、有色金属及非金属涂层的钢，氧化过镁、铬酸盐
1）缓蚀剂纸	间硝基苯甲酸六次甲基亚胺	钝化的锌、镉、锡、铅、银、铝、锆等金属
1　МБГИ	亚硝酸二环己胺	各种牌号的钢、钢上镀镍、镀铬层、铝及其合金
2　НДА	亚硝酸钠、乌洛托品	各种牌号的钢、钢上镀镍、铬镀层
3　УНИ	苯甲酸钠	各种牌号的钢、钢上镀镍、镀铬层、铝及其合金、铜及其合金、
4　БН		锡等
5　ИФХАН	据介绍主要是低分子胺	带有金属和非金属的各种牌号的钢和铁、铝、镁、锌、镉、铜及
6　ХЦА		其合金、锡、银、钼、锆等金属
7　БМЭА	铬酸环己胺	钢与铁、带有金属和非金属涂层的钢、铝、铅、锰、青铜、镍等
8　КЦА	苯甲酸单乙醇胺	钢与铁、带有金属和非金属涂层的钢、铝、锰、青铜、镍等
9　МЭАК	碳酸环己胺	所有牌号的钢与铁
10	碳酸单乙醇胺	
11	苯并三氮唑	所有牌号的钢
	苯甲酸单乙醇胺	铜及其合金
2）多孔材料		
1　ЛИНОПОЯ	含 МБГИ 组份	同 МБГИ 缓蚀纸
2　ЛИНАСИЛЬ	含 ИФХАН-1	同 ИФХАН-1 缓蚀纸
3）缓蚀剂溶液		
1　Г-2　5%～10%溶液	间硝基苯甲酸六次甲基亚胺	同 МБГИ 纸
2　НДА　7%～10%溶液	亚硝酸二环己胺	同 НДА 缓蚀纸
3　ИФХАН-1　1%～2%溶液	含 ИФХАН-1	同 ИФХАН-1 缓蚀纸
	含碳酸环己胺	同 КЦА 缓蚀纸
4　КЦА 2%溶液	20%～45%水溶液	所有牌号的钢和铁
5　亚硝酸钠溶液	6%～30%胶质水溶液	铜及其合金
6　苯并三氮唑	0.15%～1%溶液	

4　高分子防锈封存材料

高分子防锈材料是指以有机高分子材料为基体材料，优化选配适宜的固化剂、引发剂，根据应用条件试验确定添加适量的助剂与防锈填料，经科学合理的工艺路线形成的具有一定防锈功能的封存材料。

4.1　防锈作用原理

在金属制品表面涂覆高分子防锈材料，发生物理或化学反应，形成致密的防护膜层，隔离水、氧、介质等环境因素对金属材料的影响，避免或减少发生化学腐蚀或电化学腐蚀的几率，从而起到防锈、封存的目的。

高分子防锈材料的防锈作用主要体现在以下三个方面：

1）屏蔽作用　有机树脂与固化剂发生交联反应，或在引发剂作用下进行聚合，形成结构均匀规整、排列紧密的三维网状物质，如环氧树脂与胺类固化剂的反应。

细微不透水的颜、填料粒子，填充管孔，延长水分渗透到基体金属的路程；片状颜、填料可使涂层的结构十分致密，减少孔隙率，在涂层中起到挡板的作用；细微鳞片状防锈颜、填料在涂膜中与底材呈平行状态排列，彼此搭接和重叠，能有效阻挡腐蚀介质和底材的接触，并可延缓腐蚀介质向金属基体的渗透，达到缓蚀的目的。

与金属材料结合力较强的高分子膜层结构以及防锈颜、填料形成的致密结构都在一定程度上提高了膜层的抗渗透性，可有效阻止水、氧气等小分子的透过，有效阻挡水、氧及离子透过膜层到达金属材料表面，避免或减少发生腐蚀。

由于任何涂层均有一定的渗透性，因此屏蔽作用不能绝对保证金属材料不被锈蚀。

2）缓蚀作用　在高分子防锈材料中添加的缓蚀剂可使一个或两个电极极化，有效地减缓腐蚀速度，抑制腐蚀进行，起到缓蚀作用（详细内容可参见第二章前三部分）。

缓蚀作用可以弥补屏蔽作用的不足，同时屏蔽作用又能防止缓蚀剂的流失，使缓蚀效果稳定持久。

3）阴极保护作用　封存涂膜中加入的对基体金属能成为牺牲阳极的金属粉，而且当其用量足以使金属粉之间和金属粉与金属基体之间达到电接触程度时，就能使金属基体避免发生腐蚀。

4.2　选用原则

高分子防锈封存材料应具有以下基本要求：

1）抗渗透性　水对封存膜的渗透是通过吸附、溶解、扩散及毛细管吸引作用引起的过程。吸附和溶解作用与高分子材料中所含有的极性基团和可溶性成分有关，扩散和毛细管吸引作用与高分子聚合物中的链节活动性、涂层的孔隙率及浸出量（浸出增加孔隙率）有关。可溶成分与浸出物包括小分子单体、滞留溶剂、外来污染物及高聚物的降解物。

主链为碳链，只含少量亲水基团，结构规整、排列紧密的高分子膜层均具有较低的渗透性，如聚偏氯乙烯、氯化橡胶、环氧树脂等。加入粒度细微的颜、填料，能提高涂膜的抗渗透性，如惰性片状颜料在涂膜中起挡板一样的作用。此外，颜料－高聚物、颜料－高聚物－水、高聚物－基体之间的相互反应也对水的渗透有影响。

离子在涂膜中的渗透机理与水类似，而且必须有水存在才有离子及其移动。离子在涂膜中的渗透是很缓慢的，涂膜中的离子交换能力与其在电解质中的防腐效果呈相反关系。

2）对腐蚀介质的稳定性　高分子防锈材料对腐蚀介质的稳定性是指化学上既不被介质分解，也不与介质发生有害的反应；物理上不被介质溶解或溶胀。

水是最常见的腐蚀介质，对高分子材料有水解和渗透破坏作用，而且还会与存在的其他介质一起起协同破坏作用；盐溶液中的离子的渗透会在一定程度上引起涂膜电阻的下降，有些离子如氯离子、硫酸根离子还会在膜底干扰缓蚀颜

料的作用，促进涂膜下的金属发生腐蚀；酸液会使高聚物的某些极性基团水解、双键处发生加成反应和异构化，有机酸还会溶解和分解涂膜中颜料和添加剂，最终破坏涂膜；碱液的主要破坏形式是发生水解，并与高聚物中的酸性基团成盐，增加涂膜的亲水性，使涂膜泡胀、软化，直至破坏。

从耐介质腐蚀性来看，碳链高聚物比杂链好，碳链上的氢原子被氟原子、氯原子取代更好。饱和度高，极性小的基团高聚物比含有双键和极性基团多的高聚物的耐介质腐蚀性好。

3）力学性能　涂膜材料应具有较强的附着力，在使用期间涂膜必须与基体密切接触，牢固附着，才能有效保护基体。

除反应性涂膜外，涂膜的附着力主要靠分子间的作用力——范德华力或次价力，其中氢键的吸引力最强。为保证涂膜的附着力，高分子材料应具有良好的润湿性，使封存涂膜与基体充分接触。

通常情况下，含极性基团多的、低模量的柔软膜层的附着力较强。

除附着力外，涂膜还应具有常规的力学性能，如一定的硬度、柔韧性、耐冲击、耐磨耗等。由于高分子材料在外力、温度的作用下具有黏弹性，所以应根据实际使用状况考虑高分子材料的玻璃化温度及应力 - 应变关系。

使用过程中玻璃化温度变化很小的高聚物的力学性能稳定；伸长率低、拉伸强度高的涂膜韧而硬，具有较好的耐磨性；伸长率高、拉伸强度低的涂膜为柔软的弹性膜，具有较好的耐冲击性；伸长率和拉伸强度都高的涂膜为强韧的弹性膜，具有较高的综合力学性能。

4）环境适应性　由于我国地域辽阔，温度、湿度等气候条件变化大，要求高分子材料在不同的使用环境中均具有稳定性和较强的环境适应性。

5）安全与卫生　常用封存涂膜在施工和固化过程中，需要使用大量的有机溶剂，这些挥发性的有机物在使用过程中会释放出来，并排放到大气中，大多数有机物为毒性危险的空气污染物，不但对人身健康造成直接的危害，而且对人们赖以生存的大气也同样造成破坏。

有机废气中挥发性有机物称为 VOC（Volatile Organic Compounds），其中许多是致癌物。近几年来，各国已逐渐重视 VOC 的危险性，西方发达国家均已颁发法令，对有机物的排放进行控制。我国《中华人民共和国大气污染物综合排放标准》（GB 16297—1996）规定了 33 种大气污染物的排放标准，其中包括封存涂膜行业大量使用的有机溶剂——“三苯”。因此，水性封存涂膜和无溶剂封存涂膜已成为取代传统溶剂型封存涂膜的必然发展趋势。

6）经济合理性　高分子防锈材料除应具有优良的防护作用、良好的力学性能及适应性外，还应具有广泛的应用场所，生产成本低廉，施工操作简便等特点。

根据高分子封存材料的使用环境及要求，选择不同种类的材料。其选择依据大体可分为以下几方面：

① 封存期长短。对于封存期要求长的零、部件，应采用防护效果好、耐腐蚀性能强的高分子封存材料；对于封存期要求短的零、部件，可采用防护效果一般、暂时性短期防腐的高分子封存材料。

② 使用环境。大气环境条件下可采用一般高分子封存材料进行封存；在沿海地区则需采用重防腐涂膜较为理想。

③ 待封存零件表面精度要求。表面精度要求高的零、部件封存时，宜采用可剥离封存膜，在使用时可以轻易地剥离封存膜，不影响零、部件的表面精度；表面精度要求不很高的零、部件封存时，可采用有机涂膜封存，在使用时不清除涂膜也不会影响零、部件的表面精度。

4.3　分类及主要品种

（1）可剥性封存涂膜材料

可剥性封存涂膜材料是指以成膜剂为基体材料，加有增塑剂、缓蚀剂、防锈剂、矿物油、稳定剂、防霉剂等加热或溶解而成的防锈包装材料。它在金属制件表面涂覆成膜后，在金属与塑料膜之间析出一层油膜，易于剥去故称可剥性封存涂膜材料。

可剥性封存涂膜材料具有以下特点：

1）膜层力学性能好，柔韧性好，能经受得住搬运时的机械碰击和摩擦，有缓冲功效。可保护精加工表面免受损坏。

2）有良好的屏蔽作用，可渗出有防锈性的油液，在不同大气条件下能经得起气候变化的侵袭，防锈封存期较长。

3）耐候性（经受恶劣气候的性能）好，在 - 40 ~ 60℃都可以不破坏，防锈期长。

4）膜层中渗出的油使之与金属表面相隔，使膜层容易剥除，启封时不需要借助溶剂，迅速方便。

5）包装简便，使用方便，膜层无毒性，剥下后可以回收复用。

6）与有色金属有较好的适应性，特别适应于钢、铁、铝等金属。

7）这种膜层一般是透明的，便于直接观察金属表面状态或识别各种标记以及辨认检查等。

但这类材料费用高，施工时或需加热，或有可溶性溶剂挥发，难于机械化。

目前已广泛应用于齿轮、刃具、模具等产品的长期封存与短期防护中。国外已经在工具、汽车行业、飞机、造船等工业领域得到了广泛应用。

以防锈为主要目的的可剥性封存涂膜材料按其基本组成及成膜工艺不同，一般分为热熔型和溶剂型两大类，装甲兵工程学院研制了适用于装甲装备器材保养专用的高阻隔可剥离防腐封存复合膜。

1）热熔型可剥性封存涂膜材料　热熔型又称热浸型可剥性封存涂膜材料，在常温是坚韧性固体，一般以乙基纤维素、醋酸丁酸纤维素为成膜材料，在加热情况下将与其他辅助材料混溶而成，涂覆温度约在 180 ~ 195℃之间。具有类似橡胶的强度，有弹性，所涂覆的熔融材料，冷后成膜，一般厚度为 1.5 ~ 2 mm。用于金属制件包装防锈时，其优点如下：

有良好屏蔽作用，膜层可隔绝外界侵蚀性介质的影响，并能渗出有防锈性的油液到金属表面，加强防锈作用。

膜层中渗出的油使之与金属表面相隔，故易于剥除，剥下的膜层材料可回收再用。

膜层有良好的光洁性、柔软性、不致擦伤金属制件的表面，又因膜层较厚，且富有弹性，对机械碰撞有一定的缓冲作用。

膜透明、美观，不需剥落就可识别商标、规格，给使用者辨认检查带来便利。

包装简单、不需缓冲材料，捆包容积小，节约包装费用及运输费用。

膜层可经受很宽的温度范围，- 40 ~ 60℃，且膜层无毒性。

热熔型可剥性封存涂膜材料虽有上述优点，但在长期受热过程中会老化，颜色逐渐加深，虽在恒温油浴上间接加热也不可避免会局部过热，所以不能经受高温浸涂的制件，无法使用这种材料。目前适应于外型较简单的贵重工具，如医用外科工具，齿轮等。带有刃口的工具如铣刀、铰刀、滚刀、拉刀等及表面粗糙度或精度较高的量具如塞规、量规以

及滚动轴承、齿轮油嘴、轧辊等机械零件或汽车配件。不需外包装库存期可长达10年，但由于它价格较高，配制工艺要求较严，又不能大批量进行涂覆，难以机械化，而且它要在高温下浸涂，成本较高，使用不很方便。

① 热熔型可剥性封存涂膜材料的组分。热熔型可剥性封存涂膜材料以纤维素塑料为基体，并与少量矿物油、增塑剂、树脂、稳定剂配制而成。

(a) 基体材料。热熔型可剥性封存涂膜材料的主要基体材料为乙基纤维素或醋酸丁酸纤维素，分述如下：

a) 乙基纤维素。它是一种白色或略呈淡黄色的粉状结晶。分解温度为200~270℃，制出的膜层透明度较好，柔软并富有弹性。其特点为：分解解聚时不产生腐蚀性酸类；韧性好，能在-60~80℃和相对湿度100%的条件下保持强度、柔性；能耐水、耐强碱、弱碱和稀酸；有较高的化学稳定性，耐热性好；能溶于多种有机溶剂如醇类、酯类、酮类、醚类、烃类、氯化烃类和许多混合溶剂中；与树脂、增塑剂、矿物油、防锈油等相溶性好，能与各种添加剂混合，以改善其力学性能。

作为热熔型可剥性封存涂膜材料用的乙基纤维素，含乙氧基在48%~49.5%为宜，其运动粘度以$9.3\times10^{-6}\sim2\times10^{-4}\ m^2/s$为佳，此时软化点及熔点最低，有利于加工和涂覆。

b) 醋酸丁酸纤维素。它是一种淡黄色块状物质，成膜后的膜层耐磨性和耐冲击性均较好，耐水性和防锈性强。醋酸丁酸纤维素的力学性能，取决于丁酰基、乙酰基的含量和平均聚合度的高低。一般丁酰基为44%~47%，乙酰基为8%~9%、运动黏度为$1.5\times10^{-4}\sim2.5\times10^{-4}\ m^2/s$较为适宜。

以醋酸丁酸纤维素为基体材料的可剥性封存涂膜材料，除了有乙基纤维素的特性外，还有一定的抗霉能力，但在加热熔融时，会散发恶臭气味而不受欢迎。

(b) 矿物油。加入矿物油，可以降低塑料膜与金属表面的粘结，便于剥离，在矿物油中加入油溶性缓蚀剂时，又能使矿物油成为防锈油料。

矿物油应选择闪点高，色淡透明，无腐蚀性的油料。在配方中占有很大的比例，可达50%~80%。

(c) 树脂与增塑剂。这些材料用以调节可剥性封存涂膜材料膜的硬度及可挠性，亦即增加塑性和防止脆性，并可作配料成分混溶的助溶剂。

常用一些合成树脂或蓖麻油改性的醇酸树脂、石油树脂、蓖麻油或松香等调节硬度，用苯二甲酸二辛酯、苯二甲酸二丁酯、聚乙二醇、环氧树脂、高级有机酸的酯等作增塑剂。

(d) 稳定剂与抗氧剂。稳定剂除了防止各组分在配制和使用时，因长期加热而氧化变质、分解和老化外，还要求能中和因组分分解生成的酸，其自身受热不分解，不影响可剥性封存涂膜材料的耐久性、透明性、防水性。常用的稳定剂有环氧树脂，磷酸酯类，抗氧剂为苯酚类。

(e) 其他。为了防止膜层中霉菌的生长，可添加防霉剂如硫汞；为了降低膜层的透气性可添加防水剂如石蜡类；为了增强防锈性和提高膜层的可剥性可加入油溶性缓蚀剂为赋予膜层颜色，可添加着色剂等。

② 热熔性可剥性封存涂膜材料的使用工艺。热熔性可剥性封存涂膜材料涂覆时大多采用浸涂（因这种塑料膜保护层内可分泌出油液，在贮存期间也能逐渐渗出）。有两种方法，一种是将物品在直接熔融的塑料液中涂覆，另一种是先用铝箔包裹制件，然后浸涂。

准备浸涂的金属制件要预先做好清洁及干燥处理，以除去灰尘、油污和附着于金属表面上的指纹汗印。不能存放过久。制件形状过于复杂（特别是带小孔、缝隙或其他深凹部分）时要用铝箔、或无腐蚀的纸堵塞，也可用无腐蚀的胶带封闭，以免塑料浸入后难以剥落。如果组合件上和非金属部分易受此材料破坏的，可用铝箔包好或用胶带封好。

浸涂一般用手工进行，但为了生产合理化，也可按产品要求设计专用工具进行机械化浸涂。

较小的金属制件可一次浸涂。用金属丝、涂蜡的绳索或尼龙丝系好制件浸入熔融材料中，浸渍时间较小制件约3~10 s，一般制件经1~5 min，取出后待冷却成膜。调节时间与温度使厚度控制在1~2 mm之间，浸入和提出时速度要均匀缓慢，否则厚度不一。悬挂所用的丝或线要割断，并用熔融塑料将断头封于膜层中，以免有缝隙渗入湿气。

较长的制件宜分两次浸涂。第一次浸入时略多于制件一半部分涂覆，取出冷却后再浸涂另一半。两次浸涂的重叠处不得少于15~20 mm。

除了应用浸涂法外，还可用喷雾器进行喷涂，因厚度是否均匀很难把握，所以一般很少使用。

2) 溶剂型可剥性封存涂膜材料　溶剂型可剥性封存涂膜材料一般以聚苯乙烯、聚过氯乙烯、聚偏氯乙烯、聚氯乙烯等乙烯类树脂成膜剂为主体，配以适量的增塑剂、缓蚀剂、稳定剂、颜料，然后溶解在挥发性的有机溶剂中配制而成。溶剂用量以达到所需黏度为准，干燥时间一般由膜层厚度，溶剂挥发性及粘度等决定。膜层厚度约0.2~1 mm，对金属表面起屏蔽作用，防止生锈。膜层柔韧，抗拉强度及伸长率均好，对制品的机械碰撞有一定的保护作用。这种塑料使用方便，成本低，适合于较大制件的封存。它除了有热熔型可剥性封存涂膜材料的特点外，还有如下优点：

应用范围广　因在常温下能涂覆，故在热熔型可剥性封存涂膜材料不易涂覆的大型机械或大型部件上可以应用，对于一些精密零件受高温浸涂的限制时，就可用冷涂法，因此它扩大了应用范围；

劳动条件好。本法不需加热设备，改善了高温劳动条件；

成本低，效率高。它的膜层较薄，可减少材料用量，从而降低成本和提高生产率。

溶剂型可剥性封存涂膜材料虽有上述优点，但它本身也有缺点：①溶剂挥发性较大，必须在良好的通风设备下操作，同时膜层中易生气泡；②膜层较薄，一般在0.2~0.75 mm，经长时间使用后会失去韧性而变脆，因此防锈性能不如热熔性好。

它主要用于短时间防锈，但因其可冷涂，施工方便，也较经济，使用仍然较多。封存期可达5年。目前，各种车辆、船舶、飞机、纺织机械、汽车、机床、工具及大型机械部件等表面的防护都不同程度地采用了溶剂型可剥性封存涂膜材料。

① 溶剂型可剥性封存涂膜材料的组分。溶剂型可剥性封存涂膜材料主要由成膜物、增塑剂、稳定剂等组成。

(a) 膜剂大多使用聚氯乙烯、聚苯乙烯、过氯乙烯树脂和氯乙烯—醋酸乙烯—顺丁烯二酸酐三元共聚物为成膜剂。

(b) 增塑剂。广泛使用的是邻苯二甲酸二辛酯或它与邻苯二甲酸二丁酯的混合物。

(c) 稳定剂。用以防止因光、热而导致分解和析氢。聚氯树脂所用的稳定剂有金属皂类、环氧化合物、胺类、金属有机化合物等。

(d) 颜料。不仅可以赋予各种色彩，而且影响膜层防锈性能，一般采用铬酸铅，它在整个配料中，含量不低于2.85%。

(e) 溶剂的选择也是很重要的，必须使成膜材料在溶剂中的溶解度和溶剂的挥发速度能有机的配合，避免产生涂膜



发白、发脆、粉化及发生皱纹等弊病。溶剂多采用混合溶剂，如甲苯、二甲苯、丙酮等构成。

② 溶剂型可剥性封存涂膜材料的使用工艺。溶剂型可剥性封存涂膜材料的涂覆与热熔性可剥性封存涂膜材料涂时有所区别。在涂覆溶剂型可剥性封存涂膜材料以前，先将工件按一般方法进行清洁干燥处理，将其表面的沾污、油、指纹等清洗干净。在表面有凹凸不平或带孔的部位，要用铝箔或无腐蚀性的纸或织物、胶带包好或贴封，以便剥除。涂覆方法如下：

(a) 喷涂。这是普遍使用的一种方式，喷涂时所用的喷枪口径为122 mm，干燥压缩空气压0.3～0.5 MPa（3～5 kgf/cm^2），喷涂液的黏度为14～18 mm^2/s，喷枪嘴与被覆物距离150～300 mm。

一般喷涂约0.2 mm厚，每喷完一次后，要在室温下干燥约10～20 min；必要时，可加热使温度为40～50℃，则涂膜干燥较快，一次涂覆可达0.3～0.4 mm。需要厚膜时，可增加涂膜次数。

(b) 刷涂。可直接用刷子手工涂刷，不用特殊设备，但干燥较慢，且膜上常留有刷痕。

(c) 浸涂。适合小型制件的涂覆，可用人工浸涂或自动化操作。可节省涂覆剂，溶剂污染也较小。

(d) 流涂或淋涂。用于大量连续涂覆，如金属板成型时就涂覆上溶剂型可剥性封存涂膜材料。

无论采用以上哪一种方法，均要求涂覆层均匀、致密、无气泡，将器材的孔穴处充填无腐蚀性材料，不允许有漏涂覆之处，否则必须修补。多次涂覆时，每次涂覆后须待溶剂完全挥发后再涂覆。

3) 高阻隔可剥离防腐封存复合膜　高阻隔可剥离防腐封存膜是由成膜物质、溶剂、增塑剂、缓蚀剂及其他添加剂配制而成的均相体系，采用浸涂、刷涂、喷涂等方法涂覆于物体表面，在被涂覆表面形成一层结构致密的保护膜。利用缓蚀剂的密度以及在溶剂和润滑油之间的溶解度和挥发性差异，溶剂挥发时，缓蚀剂随润滑剂析出，在被涂覆物表面与可剥离涂层之间形成一层油膜，起油封作用，这样既可以起到复合封存的效果，又可增加涂层的可剥离性。

① 高阻隔可剥离防腐封存膜的组分。高阻隔可剥离防腐封存膜是一种以聚氯乙烯、聚二氯乙烯为基体的复合防护涂膜。它主要由成膜物、溶剂、增塑剂、缓蚀剂及其他添加剂配制而成的，加入各种添加剂的可以改变可剥离涂层的性能。

(a) 成膜物。成膜物的选择主要有两个依据：成膜性和阻隔性。透气系数和透湿系数是衡量可剥离涂层阻隔性大小的重要参数。成膜物质主要是根据原料的水蒸气、氧气和二氧化碳的透过量的大小来选择。要求涂膜具有优良的阻隔性能、流动性好、透明、光滑、无针孔现象。

根据上述设计思想，选择耐酸、耐碱、耐水、化学稳定性较好的聚氯乙烯类（PVC）、高阻隔性包装材料聚偏二氯乙烯（PVDC）作为成膜物，加入改性树脂改善其耐热性、附着力差等缺点。

(b) 溶剂。经理论分析和试验，选用酮、酯、苯类复合溶剂作为成膜物的复合溶剂，通过调整各溶剂的配比，使其具有适宜的沸点和适当的流动性，从而保证涂膜光滑均匀并且避免针孔现象的出现。

选择溶剂的基本原理有：

a) 相似相溶原理。各种溶剂都具有独特的非极性、极性及氢键三个参数，而各种聚合物也都具有这三个参数，这三个参数越接近的物质，其溶解性及相溶性就越好，即相似相溶原理。

b) 溶解度参数相近相溶原理。聚合物和溶剂都是靠分子间作用，使其聚集成固体或液体的，这种作用称做内聚能（ΔE）。溶解度参数（δ）与预内聚能之间有下列关系：

$$\delta = (\Delta E / V)^{1/2}$$

式中，ΔE 为摩尔内聚能，J；V 为摩尔体积，m^3；δ 为溶解度参数，J/m^3。

聚合物和溶剂的溶解度参数越接近，互溶性越好。

c) 混合溶剂混溶原理。混合溶剂往往比单一溶剂的溶解能力强，混合溶剂具有溶解作用的协同效应和综合效果。选择混合溶剂的种类和比例时，应使混合溶剂的溶解度参数尽量与聚合物的溶解度参数相近，混合溶剂的溶解度参数（m）是各纯溶剂溶解度参数的体积分数加权值。

$$\delta_m = V_1\delta_1 + V_2\delta_2 + \cdots + V_n\delta_n$$

V_1、V_2、…、V_n 是纯溶剂的体积分数。

(c) 缓蚀剂。为了提高金属制品表面的防锈能力，在复合封存防护溶液体系中加入缓蚀剂，借助缓蚀剂在油和溶剂中溶解度的不同，以及它与复合封存防护膜溶液密度的差异，使其析出在膜与金属基体表面之间，从而达到最佳的复合防护效果。选用的缓蚀剂主要为有机缓蚀剂，如：羊毛脂、苯并三氮唑、硬脂酸铝、石油磺酸钡等，并利用其协同效应，采用二元复合体系。

(d) 防霉剂。为防止在高湿热地区金属器材表面滋生霉菌，在封存溶液中加入防霉剂。

(e) 其他助剂。为改善复合封存防护膜的综合防护性能，还加入了一些其他助剂，如：加入增塑剂以增加其柔韧性，加入润滑剂来提高膜的可剥性，加入稳定剂来降低封存防护膜在光、热的作用下的老化、分解，延长封存防护膜的封存寿命，最后用微球石蜡封孔，降低封存防护膜的透气及透水性。

高阻隔可剥离防腐封存复合膜采用PVDC为成膜物，与PVC进行复合，制备高阻隔可剥离防腐封存复合膜。聚偏二氯乙烯（PVDC）是由偏二氯乙烯（VDC）通过乳液法或悬浮法聚合而成的热塑性树脂。它具有优异的阻隔水蒸气和氧气的能力，阻气性接近于金属，另外，还具有耐热性、抗化学腐蚀优良等特征。PVC具有粘接强度高、化学稳定性好等优点。根据两种成膜物质的透气系数、透湿系数的差异，优化设计制成复合型可剥离薄膜。该复合为单组自组装复合防护体系，它能有效地隔氧隔潮，很大程度地提高了薄膜的防腐封存质量，而且，薄膜的操作工艺简单，使用方便。

它主要具有以下优点：

封存膜防腐、防锈性能好，封存期长。

环境适应性强，具有优良的耐候性、耐盐雾性、耐碱性、化学稳定性。

封存薄膜均匀、透明。

可剥离性好，封存工艺简便，启封迅速，易于整块剥离。

封存膜具有不易燃性和优良的电绝缘性。

高阻隔可剥离防腐封存复合膜的主要性能指标见表14.2-25。

从表14.2-25中可以看出，高阻隔可剥离防腐封存复合膜在低温可挠性、水溶性、耐热性、可剥性等方面具有优良的性能，可广泛应用在工业生产中。如可用于钢铁、铝合金等金属材料及其制品的长期封存和短期防护。也可用于某些既需要防锈、又怕碰伤划伤的精密零件，如齿轮、主轴、模具、量具、刀具以及大型铝板等。还可用于展览品、陈列件的保护。此外，由于它具有可剥离的特性，在喷漆、喷砂、电镀、抛光等工艺中是良好的遮蔽和绝缘材料。

表 14.2-25 高阻隔可剥离防腐封存复合膜主要技术性能

项目	实测值	技术指标	试验方法
拉伸强度/MPa	11.7	≥3.52	GB/T 1040—1992
断裂伸长率/%	296	≥200	GB/T 1040—1992
低温可挠性（-36℃±2℃）	折曲180°不断裂	折曲180°不断裂	GB/T 1731—1993、GB/T 6742
水溶性（23℃±2℃）/%	0.15	≤0.2	GB/T 1733—1993、GB/T 1738
耐热性（104℃±1℃）/%	1.2	≤1.5	GB/T 1727—1992、GB/T 1735
贮存稳定性	合格	合格	GB/T 6753.3
不易燃性	FV—1级	不大于FV—1级	GB/T 2408—1996
可剥性	易剥落，无残留	易剥落，无残留	GB/T 8808

② 高阻隔可剥离防腐封存复合膜涂装工艺规程。涂装前要保证器材表现无锈、清洁、干燥，必须进行脱脂、除锈等表面处理。用有机溶剂（三氯乙烯、石油醚等）清洗被涂装器材，以除去油封及各种表面附杂物，然后按要求对被涂装器材进行表面预处理（如超声波清洗——非必须工艺），再用有机溶剂进行两次15~20 min的超声清洗。清洗后的器材应在60 min内，喷涂高阻隔可剥离防腐封存复合膜，否则，应重新用丙酮超声清洗一遍。

(a) 涂装方法和涂装工艺。高阻隔可剥离防腐封存复合膜的涂装方法主要有喷涂、浸涂、刷涂等方法。具体涂装工艺参数及规范可参阅中国人民解放军装甲兵工程学院编写的指导性技术文件——《高阻隔可剥离防腐封存复合膜喷涂工艺规范》、《高阻隔可剥离防腐封存复合膜浸涂工艺规范》和《高阻隔可剥离防腐封存复合膜刷涂工艺规范》。以喷涂工艺为例：

高阻隔可剥离防腐封存复合膜喷涂工艺规范（室内和野外）。

(b) 涂装过程中常见的质量问题及补救措施。在涂装过程中由于未按工艺规范操作，经常会出现一些表面缺陷，如流挂、桔皮、起皱等现象。

问题严重时应将可剥离膜剥下来，用相应配制的复合溶剂进行溶解，同时将器材表面进行清理。然后，重新严格地按照相应封存方法的工艺规范进行封存。

a) 适用范围。本规范规定了高阻隔可剥离防腐封存复合膜的室内、外喷涂工艺，使用单位在装甲装备器材表面喷涂高阻隔可剥离防腐封存复合膜时，均应严格按照工艺指导书规定的工艺进行施工。

b) 参考文件和引用标准。GB/T 1727—1992 《漆膜一般制备法》；GB/T 3186—1989 《封存涂膜产品的取样》；KBL—2000 《高阻隔可剥离防腐封存复合膜技术标准》。

c) 安全及工作条件。高阻隔可剥离防腐封存复合膜应储存在密闭的玻璃或金属容器内，置于阴凉、干燥处（≤40℃）。喷涂现场应注意除尘，并保持良好的通风环境。喷涂过程应避免粉尘等杂物落在装备器材表面，并要求室内在专用通风柜中进行，室外在通风良好的场所进行。

d) 使用工具和设备。超声波清洗器（室内）；清洗容器（室外）；最高温度为250~300℃的鼓风烘箱（室内）；荷花牌（1#，2#）或等效喷枪等；压缩空气（除油、除湿）或氮气；喷涂柜或等效装置。

e) 喷涂工艺过程

ⓐ 工件准备。用有机溶剂（三氯乙烯、石油醚等）清洗被封存器材表面，以除去油封及各种表面附着物，然后按要求对被涂装器材进行表面预处理（如超声波清洗——非必须工艺），再用有机溶剂进行两次15~20 min的超声清洗。清洗后的封存器材应在60 min内喷涂高阻隔可剥离防腐封存复合膜，否则，应重新用丙酮超声清洗一遍。

ⓑ 高阻隔可剥离防腐封存复合膜喷涂

成膜材料。高阻隔可剥离防腐封存复合膜采用阻隔性良好的聚偏二氯乙烯（PVDC）与聚氯乙烯（PVC）作为复合膜的主要成膜原料，复合改性环氧树脂改性，复合增塑剂、复合缓蚀剂、润滑剂、抗氧剂、防酶剂等搅拌混合组成成膜材料，为均匀、透明液体，可根据要求着色。喷涂应在室温下，远离火源、通风良好的场所进行。未用完的成膜材料应及时加盖密封、保存。若发现成膜材料黏度过高时，可用专用复合溶剂进行稀释。

喷枪。荷花牌NO.1和NO.2喷枪或等效喷枪，喷涂前先用有机溶剂清洗喷枪并干燥，检查喷嘴有无堵塞；喷涂后，用专用清洗剂彻底清洗喷枪以除去残留的成膜材料。

气源。用压缩空气或氮气进行喷涂，如用压缩空气喷涂时，喷前需经除油干燥处理，如可将压缩空气在滤纸上喷气15 s，以滤纸上无油迹时为合格。

喷膜。喷涂时应少量多次地将材料加到喷枪料斗中，每喷完一次，要在室温下干燥10~15 min，待涂膜表干（触指法）后可进行第二次喷涂。喷涂时喷涂压力应控制在0.5~0.6 MPa，喷枪喷嘴应与密封工件待喷表面成80°~90°的角，距离约为150~250 mm，并沿同一方向移动，一次喷涂膜厚约0.02 mm。为使涂层均匀连续，一次喷涂不宜过厚，可分2至3遍喷涂，每一次喷涂应得到良好湿润，但不流动的膜层。喷涂后的装备器材应放置在干燥、通风处，进行固化。

f) 质量控制

ⓐ 清洗。待喷装备器材表面必须用溶剂清洗干净。对已经清洗干净的装备器材，不准用手直接触摸，注意防止装备器材在移动过程中被沾污。

ⓑ 喷涂。喷涂时出料不宜太快太多，喷膜表面不应发生明显的流动，但要达到喷膜面湿润，防止成膜疏松或不成膜。

ⓒ 固化。喷涂后须在干燥通风处放置1~2 h，以使高沸点溶剂充分挥发。

g) 补修。固化前的涂膜需要部分补修时，只需表干后，喷涂成膜材料即可；固化后的涂层需要补修时，不必去除已固化的薄膜，只需清洗干净待补修表面，喷涂成膜材料即可。

不合格薄膜去除后，可按本规范要求重新喷涂。

h) 成膜材料的储存及安全注意事项。使用后剩余的高阻隔可剥离防腐封存复合膜材料，应迅速盖紧密封，并按技术标准的要求保存。

本产品含易燃溶剂，喷涂及储存过程中应远离火源，并应制定安全操作规程。

(2) 防锈封存涂膜材料

防锈封存涂膜是一种有机高分子胶体混合物液体或（固体）粉末，涂覆于物体表面，通过物理或化学变化能形成一层坚韧薄膜并附着于物体表面，具有防锈、装饰及其他功能作用。

与常见的防腐涂料相比具有膜层薄、防锈性能好、无溶剂挥发、室温成型等特点。

有机硅改性环氧树脂防锈封存涂膜。有机硅树脂是以 Si—O 键为主链的有机硅氧烷聚合物。具体说，是数均相对分子质量为 700～5 000，具有分枝结构和多羟基的聚硅氧烷。聚硅氧烷的主链是一条由硅原子和氧原子交替组成的稳定骨架，侧链通过硅原子与有机基如甲基、苯基、乙烯基等相连。硅树脂是有机硅材料大类产品之一，自 20 世纪 40 年代投入市场以来，无论从性能改善研究上，还是应用领域的扩展上都有较大的发展。

硅树脂具有的独特性能：优异的柔韧性、耐水性、耐腐蚀性、透气性及耐候性性能和低的表面张力，但其附着力较差、机械强度不高。与一般有机树脂的性能比较见表 14.2-26。

表 14.2-26　有机硅树脂与一般有机树脂的性能比较

分　类	有 机 硅 树 脂	一 般 有 机 树 脂
耐热性	以硅氧烷键（Si—O—Si）为骨架，热分解温度高，通常在 250℃以下稳定	以碳键（C—C 或 C—O—C）为骨架，高温易氧化分解
耐水性	分子中甲基的排列使其具有憎水性，因此其涂膜的吸水性小	浸水后电气特性大大降低。吸收的水分难以除掉，电气性能恢复较慢
耐候性	难以产生由紫外线引起的游离基反应，也不易发生氧化反应，耐候性极佳	除丙烯酸类树脂外，耐候性好的树脂不多
机械强度	由于分子间引力小，有效交联密度低，因此一般的机械强度（弯曲、抗张、冲击等）较弱	分子间引力大，易定向。有效交联密度大，机械强度高。但在 200℃以上时，强度下降
耐溶剂性	与机械强度同理，耐各种有机溶剂性差	通常比有机硅树脂优良
粘接性	对金属和塑料等基材的粘接性差	其中环氧树脂对基材的粘接性好
相溶性	同其他有机树脂的相溶性有限	不同种类的树脂大多可相溶混用

然而，有机硅树脂成本较高，对金属的附着力差，固化温度较高，固化时间较长，例如 SJ—01 型耐高温密封胶在 225℃要固化 1 h 左右，因此直接用于封存涂膜的成膜物受到限制。为了充分发挥有机硅树脂的性能优势，弥补其性能缺陷，目前国内外进行了有机硅树脂的改性研究，并将成为该种材料应用研究领域的主导方向之一。

改性有机硅的重要途径是通过聚合物链上的自由羟基和其他化合物或聚合物上的活性基团，如羟基、羧基和异氰酸酯等进行反应。有关反应机理可表示如下。

① 与醇反应

$$\sim\sim O-\underset{R}{\overset{R}{Si}}-OH+P-OH\rightarrow \sim\sim O-\underset{R}{\overset{R}{Si}}-O-P+H_2O$$

或

$$\sim\sim O-\underset{R}{\overset{R}{Si}}-OR+P-OH\rightarrow \sim\sim O-\underset{R}{\overset{R}{Si}}-O-P+ROH$$

② 与酸反应

$$\sim\sim O-\underset{R}{\overset{R}{Si}}-OR+P-COOH\rightarrow \sim\sim O-\underset{R}{\overset{R}{Si}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-P+ROH$$

③ 与异氰酸酯反应

$$\sim\sim O-\underset{R}{\overset{R}{Si}}-OH+HO-R_1-OH+R_2N=C=O\rightarrow \sim\sim O-\underset{R}{\overset{R}{Si}}-O-R_1-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{H}{N}R_2$$

环氧树脂具有优异的防潮耐腐蚀性、高模量及好的尺寸稳定性、对金属材料有良好的附着力。采用环氧树脂改性的有机硅树脂兼有环氧树脂和有机硅树脂的优点，不仅可提高耐热性，而且具有良好的防腐性，适用于配制高温设备的内壁防腐封存涂膜。目前发展较为成熟的几种改性方法如下所述：

1）冷混法。将两种树脂按一定的比例进行物理混合，一定程度上改善了有机硅树脂的性能，但是采用这种方法生产的环氧改性有机硅树脂常出现分层现象，而且贮存期短，性能改进的效果也不够理想。

2）共缩聚反应法。采用具有一定混容性及反应活性的有机硅低聚物与环氧值适中的环氧树脂进行共缩聚反应。其反应机理如下：

$$-\overset{|}{\underset{|}{Si}}OR+HO-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\rightarrow -\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-\overset{|}{\underset{|}{C}}-+ROH$$

用偶联剂对有机硅树脂进行活化处理，可大大提高了有机硅树脂的反应活性，使改性产物的收得率平均提高了 17%，并且改善了产物的贮存稳定性以及固化性能。反应中采用的硅氧烷偶联剂具有双官能团结构，其等效结构式可表示为 $H_2N\text{-}R\text{-}Si(OC_2H_5)_n$，$n\leqslant3$，R 为有机链段。其活化反应机理如下式所示：

$$H_2N-R-Si(OC_2H_5)_n+H_2O\rightarrow H_2N-R-\underset{OH}{Si}(OC_2H_5)_{n-1}+C_2H_5-OH$$

$$H_2N-R-\underset{OH}{Si}(OC_2H_5)_{n-1}+HO-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-[\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O]_n-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-OH\rightarrow H_2N-R-[\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O]_n-R-N_2H$$

$$H_2N-R-[\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O]_n-R-N_2H+\bigtriangledown\sim\sim\sim\bigtriangledown\rightarrow \text{Cross-linked Network}$$

偶联剂的活化机理可概括为：硅氧烷偶联剂在引发剂的作用下发生部分水解反应，产生硅羟基，与有机硅树脂中的硅羟基发生缩水反应，从而在有机硅链端引入反应活性较高

的氨基，进而活化了有机硅树脂与环氧树脂的开链聚合反应。

环氧树脂 E-51 与改性树脂的几种性能比较如表 14.2-27 所示。

表 14.2-27 树脂改性前后的性能比较

类　别	E-51	改性树脂
外观	无色，黏稠液体	淡黄色粘稠液体
附着力/级	1	1
疏水性/(°)	≤45	59
耐温性/℃	145	205
耐盐水性/h	144	360

由表 14.2-28 可知，环氧树脂与适量的有机硅树脂缩合反应后，经表面活性剂处理，树脂的耐温性，以及成膜后的表面疏水性、耐盐水性都得到很大改善。有机硅改性环氧树脂克服了环氧树脂的耐温性差、亲水性强以及盐水渗透率高的性能缺陷；采用聚氨酯活性单体（TDI）对环氧改性有机硅树脂（ES）进行活化处理，显著提高了树脂体系的疏水性与附着力，从而进一步提高了其耐盐水腐蚀的能力。

以硅树脂或其改性树脂为基料，添加适当的填料（如云母粉、滑石粉、玻璃粉等）和颜料制备性能各异的防护封存涂膜，应用于不同领域。例如，国内封存涂膜行业采用环氧改性的硅树脂 W30—5 冷拼 4%～10% 的氨基树脂，然后配入玻璃料以及高温颜料，生产出一种耐热性可达 900℃ 的防腐封存涂膜。这种封存涂膜具有良好的耐大气、盐雾、防潮等性能。美国 Tempil 公司生产一种能满足航天器消融隔热和防腐需要的耐高温有机硅封存涂膜。此种封存涂膜采用道康宁公司的 DC—805 和 DC—806 两种硅树脂配制而成，采用喷涂法施工，涂层在空气中干燥后再进行玻璃化，达到保护航天器蒙皮的作用。我国也生产出多种有机硅消融隔热封存涂膜，其中 YJ—66A 和 751 型两种封存涂膜已应用于国防工程。另外，有机硅改性封存涂膜能经受室外长期暴晒，无失光、分化、变色等现象，特别是耐候性能卓越，且能够室温干燥，施工简便。

(3) 纳米改性防锈封存膜

纳米改性防腐封存涂膜技术是将纳米固体润滑剂分散于高聚物体系中，加入适量的缓蚀剂、减摩填料及助剂形成单相复合体系，可室温成膜，润滑封存膜具有较好的综合防腐、润滑效果。它是以改性环氧树脂为粘结剂，液体丁腈橡胶为增韧剂，纳米聚四氟乙烯粉为固体润滑剂，混合有机溶剂为稀释剂，并含有多种功能填料和改性添加剂，按一定工艺分散制备而成的免启封封存材料。

1) 纳米改性防腐封存涂膜（免启封防锈封存膜）　纳米改性防腐封存涂膜技术是将功能添加剂，如缓蚀剂、减摩填料、纳米材料和其他辅助添加剂，分散于高分子化合物体系中，用类似封存涂膜的涂装工艺在机械零件表面喷涂成膜，在封存有效期内起防腐作用，可同时赋予零件一定的减摩抗磨作用。

与传统的封存方法相比，具有以下优点：封存膜薄，不会影响器材零部件的尺寸，使用时不必启封；可在高低温、高负荷、强辐射等环境下有效地润滑摩擦表面，而不会存在油脂污染等问题；封存有效期长。不会随时间发生变化和流动，可以作为频繁启动和长期不动偶尔启动的器材零部件的润滑封存材料等。但也存在一些不足，如工艺复杂，需高温固化成型等。

在国外，纳米改性防腐封存涂膜主要有润滑型、防粘型、重载型、高温型、耐油型、动密封型和耐磨长寿型等具有不同性能特点的产品系列。美军制定了一系列军标来规范该技术的应用，如 MIL-L-8937C、MIL-L-46010A、MIL-L-23398B 等。在国内，纳米改性防腐封存涂膜目前主要应用于航空航天领域、国防高技术领域。如人造卫星上的天线驱动系统、太阳电池帆板机构、光学仪器的驱动机构和温控机构、星箭分离机构及卫星搭载机械，火箭、飞机和汽车等的高温发动机的滑动件、气缸、活塞环和飞机上的其他高温滑动件（例如压气机后几级、加力系统和反推力系统），以及金属热加工模具、原子核反应堆的有关部件和耐高温烧蚀螺钉等；鱼雷舵机涡轮涡杆组件等方面。但在装甲装备器材保养中还没有应用这一先进的保养技术。

纳米改性防腐封存涂膜具体技术指标如下：

有效封存时间不低于 1 年。

封存操作时间不大于 30 min，在环境湿度不大于 85% 的条件下可进行封存操作。

封存薄膜与基体的附着力为不大于 2 级。

封存薄膜动摩擦因数不大于 0.10。

3.5% NaCl 的盐雾腐蚀试验不小于 168 h。

其具体的技术标准如表 14.2-28 所示。

表 14.2-28 零件器材纳米改性防腐封存涂膜保养的技术指标

序号	项　目	技术指标
1	封存膜外观	均匀、平滑、致密、无汽泡、针孔及明显颗粒
2	封存膜厚度/μm	15～30
3	固体含量/%	(35±5)%
4	附着力	不小于国标 1 级
5	冲击强度/kg·cm	50
6	耐磨寿命/m·μm⁻¹	≥300
7	摩擦因数	≤0.10
7	耐盐雾（3.5% NaCl）168 h	每个试样上的锈斑不多于三个，且每个锈斑的直径不得超过 1 mm
8	贮存稳定性	不小于 1 年

纳米改性防腐封存涂膜主要由高分子粘结剂、纳米材料、缓蚀剂、稀土材料等组分组成。

① 高分子粘结剂。有机树脂粘结剂是纳米改性防腐封存涂膜封存膜的主要组分之一，它在很大程度上决定了纳米改性防腐封存涂膜封存膜的物理力学性能，摩擦磨损性能，防腐蚀性能以及耐候性等多种性能，因此不同工况条件所需的粘结体系也不同。所以粘结剂体系的选择对组件器材纳米改性防腐封存涂膜封存膜的性能是至关重要的。

常用的有机粘结树脂有二大类：有机粘结剂和无机粘结剂。无机粘结剂一般适用于 500℃ 低载荷和低速度的工况条件下的纳米改性防腐封存涂膜封存膜的粘结体系。有机粘结剂由于种类繁多，性能各异，而且不同树脂间存在协同效应，因此在使用温度低于 350℃ 工况条件下的纳米改性防腐封存涂膜封存膜一般采用有机树脂粘结体系。

将聚乙烯及改性聚苯乙烯树脂共混生成互穿网络结构的三元改性树脂，可充分发挥不同树脂的优良性能。

② 纳米材料。由于纳微米防腐改进剂经研磨分散后粒径很小，密度为 0.94 g/cm^3，在喷涂成膜过程中，易于自装在纳米改性防腐封存涂膜薄膜的表面，形成富集的高分子薄膜。该高分子薄膜对水的接触角大于 PTFE 的，所以加入纳微米防腐改进剂后，纳米改性防腐封存涂膜膜的防腐性能得



到了较大的提高。

③ 表面活性剂。固体润滑剂是纳米改性防腐封存涂膜封存膜的主要固体填料之一。在粘结体系中适当填加固体润滑剂，不仅可以降低纳米改性防腐封存涂膜封存膜的摩擦因数，提高耐磨性能，同时可改善纳米改性防腐封存涂膜封存膜的硬度等物理－力学性能。

在纳米改性防腐封存涂膜封存膜体系中，有机树脂为粘结相（连续相），固体填料作为分散相。分散相的含量和分散均匀稳定性对纳米改性防腐封存涂膜封存膜具有极其重要的影响。表面活性剂和偶联剂处理 PTFE 后的分散稳定性和减摩性能在不同程度上得到改善，其中含氢硅油和 KH－560 的处理效果最佳。

④ 缓蚀剂。缓蚀剂可以进一步提高纳米改性防腐封存涂膜封存膜的抗腐蚀性能，延长其封存寿命。

纳米改性防腐封存涂膜的喷涂工艺主要包括以下四步：

a. 工件预处理。对工件彻底除油除锈，处理后的工件不允许用手触摸，并应在 60 min 内喷涂免零件器材启封封存膜，否则应重新处理。

b. 纳米改性防腐封存涂膜使用前用洁净的玻璃棒或不锈钢棒必须充分搅拌均匀，搅拌和喷涂均应在室温条件下进行，如有外来夹杂物，可用 59 μm（250 目）筛网过滤后使用。未用完的材料应及时加盖密封，以防溶剂挥发。若发现免启封封存材料过稠时，可用混合溶剂（丙酮:甲苯:乙基洛纤剂＝1:1:0.4）进行稀释。

c. 喷涂时应少量多次的将材料加到喷枪料斗中，并随时晃动喷枪，以防固体组分沉淀。喷涂时喷涂压力应控制在 0.15～0.26 MPa，喷枪喷嘴应与工件成 70°～90°角，距离约（20±5）cm 并沿同一方向移动。为使涂层均匀连续，可分为 2 至 3 次喷涂，每一次喷涂应得到良好湿润均匀不流动的膜层。必须在前一次喷涂的膜层表干后再喷涂第二次。喷涂后的工件放在干燥通风处，按要求进行固化。固化前喷涂部位不得与任何物体接触。

d. 将涂膜后的工件先在室温（≥25℃）下放置 2～3 h 表干后，放在烘干房内，升温（≤5℃/min）至（100±3）℃，保温 30 min，继续升温至（180±5）℃，再保持 60～90 min，尽量使供干房内温度均匀，然后在烘干房内自然冷却至室温。固化后膜层不得划伤。

2）聚氨酯防锈封存涂膜　近些年来，聚氨酯封存涂膜在防腐蚀方面取得长期效果而受到重视，已与环氧树脂一起成为最重要的高效防锈封存涂膜品种。在聚氨酯防锈封存涂膜中应用最广的是双组分型和湿固化型。

① 多羟基化合物固化类。这类封存涂膜为双组分型。一个组分中含有异氰酸基，另一组分中含有羟基。溶解性较好、贮存较稳定。

a. 聚酯固化聚氨酯防锈封存涂膜。这是最典型的品种。

b. 聚醚固化聚氨酯防锈封存涂膜。有实用价值的聚醚是聚氧化丙烯醚。它的官能团自二至五均有供应，系不同粘度的液体，易溶于芳烃溶剂。此封存涂膜十分强韧且耐酸、碱，常温下能迅速固化。

② 湿固化类

a. 湿气直接固化的聚酯防锈封存涂膜。这类封存涂膜是含氰酸基的预聚物，涂装后与空气中的水汽交联固化，属于单组分漆。常用的有以蓖麻油和以聚醚为基础的，在固体分相同情况下，前者耐水性较好，但黏度大，贮存稳定性也较差。这类封存涂膜与双组分相比，优点是使用方便，可免去用时配制的麻烦和误差，尤其在湿度大而其他封存涂膜不能施工时更显其独特性能。

b. 湿气活化潜固化剂的聚氨酯防锈封存涂膜。此封存涂膜涂装后能迅速固化。在潮湿表面上涂装时不仅基附着牢固，且表面状态好。涂层耐水和盐水，适用于洞穴钢结构防锈。

（4）乙烯树脂防锈封存涂膜

乙烯树脂广义地说应包括所有含乙烯基的单体聚合而成的树脂，但习惯上主要是指以氯乙烯、醋酸乙烯、乙烯、丙烯等为单体制成的树脂。乙烯树脂防锈封存涂膜中，过氯乙烯已获大量应用，其他如：氯化聚乙烯和氯化聚丙烯较上述乙烯树脂的更好的溶解性能，只需芳烃作为溶剂，在国外已成为主要防锈封存涂膜之一。

1）过氯乙烯防锈封存涂膜　过氯乙烯由聚氯乙烯再度氯化而得。能溶于芳烃和酮、酯的混合溶剂。因其结构饱和而侧基小，故能形致密而耐化学药品的涂膜。但光、热稳定性差，外用时需配入适当的颜料、填料和稳定剂，长期使用温度不宜超过 60℃。对金属的附着力也差，为此必须配套使用。由于树脂溶解性差，封存涂膜的固体含量低，故需多道涂装才能得防腐蚀厚度。但涂层耐蚀性好，尤其在防化工大气腐蚀方面获得大量应用。

2）氯偏共聚树脂防锈封存涂膜　聚偏氯乙烯有很好的气密性和抗渗透性。偏氯乙烯与氯乙烯按 40:60 左右共聚得到的树脂，降低了结晶度，有良好的溶解度。除有类似其他乙烯树脂化学稳定性外，还有较好的抗渗透性、柔韧性和附着力。

4.4 典型配方及配制工艺

（1）可剥性封存涂膜材料

常用热熔型可剥性封存涂膜材料的典型配方和配制方法见表 14.2-29 和表 14.2-30。

国外热熔型可剥性封存涂膜材料典型配方见表 14.2-31 和表 14.2-32。

常用溶剂型可剥性封存涂膜材料的典型配方和配制工艺见表 14.2-33 和表 14.2-34。

表 14.2-29　热熔型可剥性封存涂膜材料的典型配方和配制方法

序号	配方组成/g		配制方法
1	乙基纤维素	35	1）先将乙基纤维素在（105±5）℃的烘箱中烘 2～3 h，以除去水分 2）将蓖麻油、羊毛脂、二苯胺一起加到锭子油中，加热至140～150℃ 搅拌混溶后，再加入石蜡、硫柳汞，升温到 160～170℃后，加入乙基纤维素，迅速搅拌至完全溶解 3）将苯并三唑溶于邻苯二甲酸二丁酯后，加入到已配的塑料液中，搅拌均匀。最后升温到 175℃（不超过 180℃），再搅拌 10 min，然后在 160～170℃下静置 2～3 h，当无气泡时即可使用
	邻苯二甲酸二丁酯	20～25	
	蓖麻油	6.5	
	羊毛脂	1	
	二苯胺	0.5	
	苯并三唑	0.1	
	石蜡	0.1	
	硫柳汞	0.05	
	13 号锭子油	48	



续表 14.2-29

序　号	配方组成/g		配制方法
2	醋酸丁酸纤维素	28	1）先将机械油、双硬脂酸铝加人反应釜中混匀，用油浴或沙浴加热至 110～140℃，不断搅拌，使溶解 2）加入苯二甲酸二辛酯，蓖麻油，混合缓蚀剂及预先烘干了的醋酸丁酸纤维素［此纤维素须预先在（105±2)℃的烘箱中烘 1～2 h］，升温至 150～170℃，搅拌待完全熔融后，加入苯二甲酸二丁酯及香料再搅拌均匀 3）保温静置至无气泡，即可使用
	苯二甲酸二辛酯	24	
	苯二甲酸二丁酯	8	
	蓖麻油	6	
	双硬脂酸铝	2.5	
	无水羊毛脂	0.5	
	羊毛脂钠	0.45	
	石油磺酸钡	0.45	
	全损耗系统用油 L-AN15（10 号机械油）	30	
	玫瑰香精	0.1	

表 14.2-30　常用热熔型可剥性封存涂膜材料的配方

材　料 \ 序　号	1	2	3	4	5	6	7
	g	%	%	%	%	%	%
乙基纤维素	35		30～45	35			30.5
醋酸丁酸纤维素		28			28	32	
季戊四醇松香树脂			12.2			4.5	12.2
环氧树脂						4.5	
单油酸甘油酯			1				1
邻苯二甲酸二丁酯	20～25	8		20～25	8	8	
邻苯二甲酸二辛酯		24			24	24	
羊毛脂	1	0.5		1	0.5		
22 号透平油			45.7				
变压器油							45.7
蓖麻油	6.5	6	9.1	6.5	6	6	9
全损耗系统用油 L-AN15（10 号机械油）		30					
13 号锭子油	48						
5 号硅油				5			
二苯胺	0.5		0.5	0.5		0.3	0.5
硫柳汞	0.05		0.05	0.05		0.05	
蜂蜡			0.5				
混合蜡							1
石蜡	0.1		0.5	0.1			
双硬脂酸铝		2.5			2.5		
羊毛脂钠皂		0.45			0.45		
羊毛脂镁皂						0.5	
石油磺酸钡		0.45			0.45	0.5	
苯并三氮唑	0.1					0.1	
玫瑰香精		0.1					

注：1. 表中%指质量分数。
2. 软化点温度为 170℃以下和醚化度为 47.5 %～49.5%最好。
3. 一般选用丁酰基为 44%～47%乙酰基为 8%～9%，黏度为 150～250（10^{-6} m^2/s）较为适宜。



表 14.2-31 英国热熔型可剥性封存涂膜材料典型配方及其特性

序号	乙基纤维素(含乙氧基47.5%，黏度10^{-1} Pa·s)	非溶剂型增塑剂			溶剂型增塑剂						稳定性	熔点/℃	特性
		矿物油	玉米油	石蜡	钛二酸丁酯	氢化松香甘油酯	氢化松香酸甲酯	松香季戊四醇酯	羊毛脂	硬脂酸			
1	35	15	—	—	10	—	—	—	—	—	—	128	热水中浸泡 168 h 未锈
2	25	58.8	—	—	13.5	—	—	—	3	—	—	134	抗水蒸气作用良好
3	25	47	—	3	—	15	15	10	—	—	—	136	抗潮湿及盐雾性能好
4	35	—	25	3	—	25	25	10	—	—	1	121	膜透明、易剥
5	35	—	10	—	—	25	25	10	—	10	1	128	膜透明、易剥
6	35	—	10	—	—	25	25	15	—	5	1	134	膜透明、易剥
7	35	10	—	—	—	25	25	15	—	5	—	133	膜透明、易剥
8	37	9	—	—	—	—	25	—	—	—	—	129	膜透明、易剥
9	35	10	—	3	35	10	—	—	—	—	—	126	膜透明、易剥
10	35	35	—	—	10	—	—	10	—	—	—	141	膜透明、易剥
11	25	60	—	—	15	—	—	—	—	—	—	128	膜透明、易剥
12	50	12.5	—	—	37.5	—	—	—	—	—	—	131	膜透明、易剥
13	20	—	75	—	5	—	—	—	—	—	—	126	膜透明、易剥

表 14.2-32 美国热熔型可剥性封存涂膜材料典型配方及其特性

组分	配方序号 1	2	3	4	5	6	7	8
	含量/份							
乙基纤维素（含乙氧基47.5%，黏度10^{-1} Pa·s)	24 ~ 26	35	25 ~ 30					
醋酸丁酸纤维素				42.8	42.8	42.8	42.8	42.8
钛酸二丁酯	6 ~ 8	10	5 ~ 15					
巳二酸二辛酯					47.6		23.8	18.9
聚乙二醇二辛酸酯				47.6				23.8
癸二酸二辛酯						47.6	23.8	
癸二酸二丁酯								4.9
矿物油	45 ~ 60	15	55 ~ 70					
中性油				8.9	8.9	8.9	8.9	8.9
抗氧剂	0.25 ~ 2			0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
树脂	5 ~ 8							
蜡	0 ~ 2		1 ~ 3					
稳定剂	2 ~ 9		0.5 ~ 1.5					
着色剂	0 ~ 1							
颜色稳定剂	0 ~ 2							
流点抑制剂				0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
熔点/℃		128						
涂覆温度			180 ~ 195	149 ~ 177	149 ~ 177	149 ~ 177	149 ~ 177	149 ~ 177

表 14.2-33 溶剂型可剥性封存涂膜材料的典型配方和配制工艺

序号	配方组成	配制工艺
1	过氯乙烯树脂 100 g 邻苯二甲酸二丁酯 30 g 蓖麻油 10 g 硬脂酸钙 0.5 g 无水羊毛脂 7 g 环氧树脂 10 g	1）先将邻苯二甲酸二丁酯、硬脂酸钙、蓖麻油和变压器油混合于容器中，在 100℃加热溶解 2）用部分二甲苯将羊毛脂和环氧树脂溶解，然后加入过氯乙烯树脂和其余的溶剂 3）将上述两部分混合，于 55℃的水浴中加热，搅拌直至全溶，最后在室温静置冷却，待气泡消失后使用

续表 14.2-33

序　号	配方组成	配制工艺
1	变压器油 2 g 二甲苯 250～350 g 丙酮 250～350 g 聚苯乙烯树脂 100 g 邻苯二甲酸二丁酯 40 g 过氯乙烯稀料 235 mL （用于溶解过氯乙烯）	4）先将聚苯乙烯树脂浸泡于过氯乙烯稀料中，不时搅拌，待一段时间后树脂即可溶解，然后加入邻苯二甲酸二丁酯搅均匀，静止待气泡消失，即可使用
2	三元共聚物（氯乙烯，醋酸乙烯和顺丁烯二酸的共聚物） 100 g 邻苯二甲酸二辛酯 35 mL 蓖麻油 35 mL 变压器油 1.2 mL 环氧树脂 5 g 无水羊毛脂 5 g 硬脂酸镉 0.4 g 甲苯 225 mL 醋酸丁酯 200 mL 丙酮 100 mL	1）称取已干燥的三元共聚物 100 g 放入三角瓶内，倒入甲苯 200 mL，在搅拌下再倒入醋酸丁酯 200 mL 及丙酮 80 mL，搅拌均匀后再加入蓖麻油 35 mL 及变压器油 1.2 mL 2）将环氧树脂溶于 20 mL 丙酮，羊毛脂溶于 25 mL 甲苯，先后倒入三角瓶内与树脂液混合 3）将硬脂酸镉与邻苯二甲酸二辛酯共同加热至 180℃，并搅拌全溶后，冷却至 50℃左右，倒入三角瓶内，与树脂混合 4）上述混合物用水浴加热回流约 2 h，至全部溶解后，冷至室温，用 300 孔/cm² 筛或多层纱布过滤，除去杂质即可使用
3	过氯乙烯树脂 100 g 邻苯二甲酸二丁酯 25 g 石蜡 4.5 g 石油磺酸钡 5～10 g 蓖麻油 5 g 变压器油 5 g 201 防锈脂 10 g 过氯乙烯稀料:苯 = 2:4 600～700 g	将环氧树脂、过氯乙烯树脂溶入过氯乙烯稀料中，又另将邻苯二甲酸二丁酯、石油磺酸钡、石蜡及油脂一起加热熔融，冷却后把二者混合并掺入所需量的苯
4	聚苯乙烯树脂 100 份 邻苯二甲酸二丁酯 40 份 P-4 溶剂 235 份 环氧树脂 6101 号 5～10 份 石油磺酸钡 5～10 份 变压器油 2 份 二苯胺 0.5 份 磷酸三苯酯 2 份 油溶性颜料 适量	1）将聚苯乙烯树脂 100 份，P-4 溶剂 150 份，邻苯二甲酸二丁酯 20 份混合搅拌至聚苯乙烯全部溶解。若急用可将之放于 80℃水浴锅中加热，以帮助聚苯乙烯溶解 2）将剩余的邻苯二甲酸二丁酯和环氧树脂，石油磺酸钡和变压器油混合，加热至 100℃左右使溶解 3）将二苯胺、磷酸三苯酯溶于 50 份 P-4 溶剂中 4）将颜料溶于 35 份 P-4 溶剂中 5）将 1、2、3、4 项所配的溶液分别加入 1 项溶液中，搅匀备用

表 14.2-34　常用溶剂型可剥性封存涂膜材料的配方

配　方	序　号						
	1	2	3	4	5	6	7
	g	g	g	g	mL	mL	mL
过氯乙烯树脂	100	100	10	100	100 g	100 g	100 g
聚苯乙烯树脂							
三元共聚物							
邻苯二甲酸二辛酯	40	40	6～8	25	25	25	20
邻苯二甲酸二丁酯				5	25	25	10
蓖麻油			1～1.5				
松香							
磷酸三苯酯			2				
二苯胺					0.4 g	0.4 g	0.4 g
硬脂酸钙		2		12	10 g		10 g
硬脂酸镉			100 mL		5	1	
环氧树脂							10
变压器油				10			
F-23 防锈油		5～10			8 g	12 g	
201 防锈脂				5～10			

续表 14.2-34

配　方	序　号						
	1	2	3	4	5	6	7
	g	g	g	g	mL	mL	mL
羊毛脂	250 mL						
石油磺酸钡				200			
醋酸丁酯			70～80		400	300	350
过氯乙烯稀释剂					100	100	350
甲苯					300	300	
二甲苯				4.5			
丙酮							
香蕉水				400			
石蜡							
P-4 溶剂							
苯							
油溶性颜料							

注：1. 三元共聚物是氯乙烯、醋酸乙烯及顺丁烯二酸的共聚物。
2. 过氯乙烯稀释剂是溶解过氯乙烯的溶剂。
3. P-4 溶剂是醋酸丁酯、丙酮、二甲苯等和混合溶剂，亦称 4 号过氯乙烯漆稀释剂。

高阻隔可剥离防腐封存复合膜溶液配方见表 14.2-35。

表 14.2-35　复合封存防护膜的基本配方

原　料	质量份数
聚偏二氯乙烯与聚氯乙烯的聚合物共混体	100 份
复合溶剂	500～1 000 份
改性环氧树脂	5～10 份
复合增塑剂	20～40 份
复合缓蚀剂	5～7 份
润滑剂	1～7 份
防霉剂	0.1～0.2 份
稳定剂	0.5～1 份
增塑剂	20～40 份
抗氧剂	0.1～2 份
封孔剂	0.5～2 份

高阻隔可剥离防腐封存复合膜溶液的配制工艺如下：

1）将高氯乙烯与聚偏二氯乙烯的共混体以及改性环氧树脂溶于复合溶剂中；搅拌下加热至 50～60℃，溶解树脂。

2）将复合增塑剂、复合缓蚀剂、润滑剂混合均匀，并加热至 70～100℃溶解。

3）将抗氧剂、封孔剂等助剂溶于复合溶剂，再混合搅拌至完全溶解，待至无气泡后即可使用。

（2）其他常用封存涂膜的配方及配制工艺

己二胺固化环氧防锈封存涂膜参考配方如表 14.2-36 所示。

聚酰胺固化环氧树脂防锈封存涂膜配方见表 14.2-37 和表 14.2-38。

聚酯固化聚氨酯防锈封存涂膜常用配方如表 14.2-39 所示。

湿气活化潜固化剂的聚氨酯防锈封存涂膜配方见表 14.2-40。

过氯乙烯防锈封存涂膜配方见表 14.2-41。

氯偏共聚树脂防锈封存涂膜的配方见表 14.2-42。

表 14.2-36　己二胺固化环氧防锈封存涂膜参考配方

组　分	原　料	组成（质量分数）/%			
		白色	绿色	银灰色	防锈漆
树脂组分	E-20 环氧树脂（50%）	77.5	72.6	85	70
	钛白粉（锐钛型）	20.5			
	三氧化二铬		19.3		
	滑石粉		6.5		
	铝粉浆			15	
	三聚氰胺甲醛树脂（50%）	1.9	1.6		1.9
	硅油				0.1
	氧化铁红	0.1			28
固化剂组分	己二胺	2.5	2.4	2.8	2.3
	无水乙醇	2.5	2.4	2.8	2.3

表 14.2-37　聚酰胺固化环氧树脂防锈封存涂膜配方

原　料	底　漆	磁漆（天蓝色）
成分 1：		
柠檬铬黄	12.12	—
锌铬黄	9.92	—



续表 14.2-37

原　　料	底　　漆	磁漆（天蓝色）
氧化锌	7.45	—
滑石粉（粒度 44 μm）	2.72	—
铝粉浆（固体 60%）	5.50	—
钛白粉（金红石型）	—	26.40
酞菁蓝	—	0.40
E-20 环氧树脂	17.18	36.35
30%丁醇，70%二甲苯混合溶剂	17.18	36.35
硅油溶液（1%）	—	0.50
合计	100	100
成分 2：		
聚酰胺树脂（胺值 200）	11.5	20
30%丁醇，70%二甲苯混合溶剂	11.5	20
合计	23.0	40

表 14.2-38　聚酰胺固化环氧树脂防锈封存涂膜配方

原　　料	底漆（刷用）	面漆（刷或喷）	清漆（喷用）
成分 1：			
环氧树脂（当量 500）	12	33	50
混合溶剂	40	34（A）	50（B）
氧化铁红	38	—	—
锌黄	8	—	—
云母粉	2	—	—
钛白粉（金红石型）	—	31.5	—
石棉粉	—	1.5	—
合计	100	100	100
成分 2：			
聚酰胺（胺值 200）	4.2	11.5	17.5
混合溶剂	4.2（C）	11.5（C）	17.5（D）
合计	8.4	23.0	35.0

表 14.2-39　聚酯固化聚氨酯防锈封存涂膜

组　　分	中间体或原料	%		
		清漆	白磁漆	锌黄底漆
羟基组分	蓖麻油醇酸树脂（50%）	54	36.4	23.5
	钛白	—	16.3	—
	锌铬黄	—	—	21.7
	铁红	—	—	9.6
	滑石粉	—	—	2.2
	二甲苯	—	16.3	23.0
异氰酸酯组分	甲苯二异氰酸酯与三羟甲基丙烷加成物（50%）	46	31.0	19.9
固体分/%		50	50	55
NCO/OH 当量比		1.4	1.4	1.4
颜料/树脂质量比		—	0.45/1	1.54/1

表 14.2-40　湿气活化潜固化剂的聚氨酯防锈封存涂膜配方　%

中间体或原料	清　　漆	面　　漆	底　　漆
苯酚封闭的醇解蓖麻油预聚物（60%）	92.8	48.2	38.8
铁红	—	—	14.0
氧化锌	—	5.8	5.25
钛白	—	10.6	—
炭黑	—	0.4	—
滑石粉	—	4.0	5.25
云母粉	—	4.0	5.25
硫酸钡	—	4.0	5.25
二甲苯	—	19.3	23.20

续表 14.2-40

中间体或原料	清　　漆	面　　漆	底　　漆
己二胺-甲乙酮缩合物	7.2	3.7	3.0
固体分（%）	62.5	60	60
NCO/胺当量比	1	1	1
颜料/树脂质量比	—	1/1	3/2

表 14.2-41　过氯乙烯防锈封存涂膜配方　%

原　　料	清漆	白磁漆	红磁漆	绿磁漆	铁红底漆	锌黄底漆
过氯乙烯树脂	12.00	10.84	10.00	11.20	9.3	14.1
苯二甲酸二丁酯	1.25	2.49	2.68	3.00	2.9	4.7
五氯联苯	1.25	—	—	—	—	—
磷酸三甲酚酯	1.00	—	—	—	—	—
中油度亚麻油醇酸	—	4.25	4.00	4.50	5.0	6.0
环氧氯丙烷	0.40	—	—	—	—	—
蓖麻油酸钡	—	0.19	0.18	0.19	—	—
低碳合成脂肪酸钡	—	—	—	—	—	0.5
钛白	—	10.93	—	—	—	—
铬绿	—	—	—	11.00	—	—
铁红	—	—	10.50	—	23.0	—
沉淀硫酸钡	—	—	—	—	13.3	—
滑石粉	—	—	—	—	1.5	4.7
锌铬黄	—	—	—	—	—	15.5
氧化锌	—	—	—	—	—	7.5
醋酸丁酯	—	—	—	—	—	10.0
醋酸丁酯:丙酮:甲苯 (10:15:75)	84.10	71.30	72.64	70.11	45.0	37.0
固体分（%）	~16	~29	~27	~30	~55	~63

表 14.2-42　氯偏共聚树脂防锈封存涂膜的配方　%

原　　料	清　　漆	面　　漆	底　　漆
氯乙烯-偏氯乙烯共聚树脂	20.0	19.8	18.2
铁红	—	9.9	—
红丹	—	—	14.5
环烷酸钡	1	—	—
甲苯	49.0	35.7	37.0
丙酮	14.2	10.3	11.0
醋酸丁酯	16.8	11.5	12.0
云母	—	—	3.65
滑石粉	—	9.9	3.65
炭黑	—	0.4	—
环氧氯丙烷	—	2.5	—
固体分（%）	20	40	40
颜料/树脂，质量比	—	1.0	1.2

编写：梁志杰（装甲兵工程学院）
黄　琪（装甲兵工程学院）



第3章　典型机械零部件防锈封存工艺

1　机械零部件通用防锈封存工艺要点

1.1　防锈工艺的一般技术要求

机械零部件在进行防锈封存包装之前，其表面必须进行预处理，包括脱脂、除锈、清洗、干燥。操作应在清洁、干燥的环境中进行，清洗后的零部件应避免再次污染，精加工面应避免用裸手接触以防手汗污染，并应立即进行封存与包装处理，以防止锈蚀。

1.2　机械零部件防锈封存工艺实施要点

(1) 脱脂

金属制品在加工和装配过程中不可避免地沾污手汗，手汗中含有水、酸、盐等物质。在装配之前若清洗不干净，这些锈蚀介质就会滞留在金属表面，即使涂上防锈油脂将其埋在里层，依然还会起锈蚀作用。

金属制品经热处理加工后的残盐若清理不彻底，残盐及其他介质滞留在金属表面也会引起加速锈蚀。

因此，金属制品在制造加工过程中、工序间、热处理后、抛光后和装配过程中以及进行封存包装前必须进行仔细的清洗。按照制品表面附着的污物的性质和种类，以及对清洗质量的要求不同分别采用不同的清洗材料和清洗方法。

通常使用的清洗材料可分为石油系溶剂（如汽油、煤油、柴油等）、卤代烃溶剂（三氯乙烯、四氯化碳）强碱性和弱酸性清洗用水溶液及非离子性表面活性剂清洗用水溶液（乳化液）等几类，见表 14.3-1。

表 14.3-1　常用清洗材料

序　号	类　别		特　性	备　注	适合范围
1	石油系溶剂	汽油（常用 200# 工业汽油或 120#、160# 汽油	1）去除油脂能力强 2）易挥发，会吸收大量热量而引起零件表面温度下降，温度大的天气易引起锈蚀 3）易燃 4）清洗后的汽油应及时过滤和更换	含铅燃料汽油不能用作清洗剂	钢、铁及有色金属产品
		煤油或轻柴油	1）易燃 2）挥发性小于汽油	常留有微量油迹	一般产品的清洗
		含表面活性剂等添加剂的汽油	1）清洗能力强 2）能去除汗液、无机盐及油脂 3）有短期防护作用 4）易燃	可与超声波清洗设备配合使用	精密产品
2	卤代烃溶剂	三氯乙烯类	1）去除油脂能力极强 2）不易燃，但有一定毒性（大气中允许浓度为 50 mg/m^3） 3）易挥发		钢材启封忌油产品
		四氯化碳	1）脱脂能力强 2）毒性大（允许浓度≥10×10^{-6} g/m^2）	低温清洗，冷浸洗	少量零件脱脂
3	碱性清洗液	氢氧化钠类水溶液	强碱性，加热的温度能清洗矿物油、植物油及钠基脂	脱脂后须经水漂洗及防锈	一般钢铁件
		弱碱性水溶液	碱性较弱加热的溶液有脱脂能力	加热至 90℃ 浸洗后用防锈水漂洗	精加工，抛光后的钢铁及铝合金零件
4	含非离子型表面活性剂清洗液	SP—1 清洗剂	绿色透明液体 pH = 7 ~ 8，常配 3% 水溶液使用	对钢有一定的防锈性	钢铁件
		741 清洗剂	琥珀色黏稠液 pH = 8 ~ 9，使用浓度为 2% ~ 3%		钢、铜、铝件及镀层金属
		771 清洗剂	淡黄或橘红色透明油状液体，使用浓度 2 ~ 3%，pH = 8 ~ 9 润湿、分散、乳化、增溶好、清洗能力较高		钢、铜、铝材及零组件
		711 清洗剂	黄色黏稠液体、清洗能力一般		
		801 清洗剂	淡黄色油状物 pH = 7 ~ 9，使用浓度 3% ~ 5%、清洗效果好		金属制品
		802 清洗剂	淡黄色油状物 pH = 7 ~ 9、去油污能力好、加热至 80 ~ 90℃ 清洗 1 ~ 2 h		内燃机系统及喷嘴上的积炭



续表 14.3-1

序　号	类　　别		特　　性	备　　注	适合范围
4	含非离子型表面活性剂清洗液	HD—2 清洗剂	30℃以上为透明浅棕色液体、16℃以上为半透明液体。pH = 7 ~ 9 清洗、防锈、消泡性能好		
		碱性清洗液	有较强的脱脂能力，对含钙皂、钡皂的油脂有一定效果		

油脂一类的油溶性污物可采用溶液、乳液以及加有表面活性剂的碱性化学水溶液或卤代烃溶液清洗去除；磨料切屑灰尘一类的固体污物则可采用喷洗、刷洗或超声波等方法清洗去除；铁锈、氧化皮一类附着在制品表面的难溶物质可采用酸洗除锈或喷丸、喷砂、抛光等物理机械方法除锈；水溶性污物则采用水溶液清洗。不同类型的污物共存时，如灰尘常与油脂粘在一起，残盐与油共存（盐处理后用油淬火），研磨膏、油脂等粘附在金属表面上需使用几种清洗复合，或作多次清洗才能去除。

通常若油脂与水溶性污物共存时，第一步应先去除油污，第二步再洗掉其他污物。清洗后的产品应因地制宜地选用适当的干燥方法进行干燥再进行防锈封存与包装。

清洗工艺包括采用机械的或手工操作的浸洗、刷洗或擦洗、高压喷洗、超声波清洗、蒸汽清洗及电解清洗等方法。

超声波清洗是利用超声波振荡作用使污物从金属表面除去的方法。

蒸汽清洗是指用溶剂如三氯乙烯蒸汽在金属表面上冷凝成液体，液体流淌时带下污物。

电解清洗是利用金属表面电化学反应生成气体，气体自表面逸出时，使污物从表面剥离。

（2）干燥

制品经彻底清洗后，为了及时除去清洗剂及残留的水分或湿气，应在尽可能短的时间内用适当的方法使它完全干燥。常用的干燥方法有压缩空气吹干、干燥器烘干、红外线灯干燥、擦干、凉干或滴干、油浴脱水。

1）压缩空气吹干　采用经过油水分离器所输出的清洁、干燥的压缩空气吹干金属制品表面，压缩空气压力不大于 6.08×10^6 Pa。特别适用于带有孔穴的制品及异型件。使用过程油水分离器要定期检查更换。

2）干燥器烘干　干燥器烘干是指在能换气并能调节温度的干燥器如烘箱内烘干的方法。一般使用 120 ~ 170℃的温度，烘干后的制件需冷却以便进行防锈处理。

为保证充分干燥，可先用压缩空气吹干后再置入烘箱（干燥器）中烘干；也可将制品浸入近沸的热水中，一定时间后取出制件悬于空气中挥发水分。

3）红外线干燥　将制件置于红外线灯或远红外线装置的热辐射下直接进行干燥。若干燥温度在 60 ~ 70℃，则通常情况下制品只需 2 min 即可干燥。

4）擦干　用干燥、清洁的布或绸织物擦干制件，注意纤维织物不要留在制品上。适用于不允许吹干、烘干的产品。

5）晾干或滴干　采用溶剂情况或含有溶剂的其他清洗方法，在不具备烘干的条件时，可在干净、干燥的环境中晾干或滴干。

6）油浴脱水　用水基清洗剂清洗的制品，清洗完毕后应立即采用脱水油进行脱水干燥。如：将金属制件依次置入 95℃和 120℃的油槽内脱水，同时可兼有清除油脂的作用。

（3）除锈

机械零部件在防锈封存前如发现有锈蚀或氧化皮，就必须先进行除锈处理。其原则是：除净锈迹；避免损坏未锈蚀部位，并尽可能使基体金属不受或少受损害；防锈后需连续进行预处理（清洗干燥）和封存处理，避免再度锈蚀。

目前常用的除锈方法主要包括物理机械除锈法、化学法除锈及除氧化皮、电化学除锈法。

（4）干燥

制品经彻底除锈后，为了及时除去除锈液及残留的磨屑、锈蚀物、水分或湿气，应在尽可能短的时间内用适当的方法使它完全干燥。常用的干燥方法有压缩空气吹干、干燥器烘干、红外线灯干燥、擦干、晾干或滴干、油浴脱水。

（5）封存与包装

金属制品进行除锈、清洗、干燥后，应立即进行封存与包装，进行防锈。典型材料封存方法包括：

1）防锈油脂的使用。使用防锈油脂时，按制品的形状及防锈要求选用不同的方法。

① 浸涂法。将制品完全浸渍在防锈油中，涂覆防锈油膜。

② 刷涂法。在制品表面刷涂防锈油脂。

③ 充填法。在制品内腔充填防锈油脂。充填时应注意使内腔表面全部涂覆，多余的防锈油脂应放出，如不放出时，应留有能容纳因受热而膨胀的油脂所需的空腔，制品的开口处应密封，不允许有漏泄现象。

④ 喷雾法。将防锈油喷在制件表面上。

2）气相防锈材料的使用　使用气相防锈材料时，按制品的形状、材质选用不同的方法。

① 气相缓蚀剂法。按制件的防锈要求，采用粉剂、片剂或丸剂状气相缓蚀剂，散布或装入干净的布带或盒内。气相缓蚀剂的用量每立方米包装空间不少于 30 g，其离制品的防锈面不超过 300 mm。

② 气相防锈纸法。制品的形状比较简单而容易包扎时，用符合 QB 1319—1991《气相防锈纸》包封后，套塑料袋或容器密封。气相防锈纸包封制品时，要求接触或接近金属表面。

离金属表面超过 300 mm 的部位，应与气相缓蚀剂并用。根据需要在气相缓蚀溶剂或悬浊液喷涂后，再用气相防锈纸等材料包封。

③ 气相防锈塑料薄膜法。制品要求包装外观透明时，采用气相防锈塑料薄膜袋热压焊封。涂布的气相防锈塑料薄膜可直接采用。

3）可剥性塑料防锈

① 溶剂型可剥性塑料。

② 热熔型可剥性塑料。加热至 140 ~ 180℃时热熔型可剥性塑料熔化，即可涂覆在零件表面形成 1 ~ 2 mm 的膜层。也可以采用浸涂的方法使熔化的热熔型塑料在金属表面形成一层保护膜。不宜使用该材料对于多孔、外形复杂、精密或受热易变形的产品。

2　典型机械制品的防锈封存工艺

机械零件部件（制品）在生产、运输、储藏和使用过程中不可避免地会伴随着锈蚀与防护的工作。金属机械制品的种类非常繁多，大至重型机械成套设备，小至精密仪表零件，使用环境和保养要求都不尽一致。因此，不可能用单一的标准工艺进行机械制品的防锈封存处理，仅就典型零部件的特点进行防锈封存工艺要点介绍。



2.1 轴承防锈

轴承是一种精密产品，对防锈的要求极高，加之轴承的保持架大都是有色金属，防锈材料必须考虑对它的适应性，而且轴承的规格品种很多、批量大、工序多，因而要求防锈量大，防锈期长。成品轴承防锈工艺如表 14.3-2 所示。

表 14.3-2 成品轴承防锈工艺

序号	工 序	配方（质量分数）/%	工艺条件			使用说明
			温度	方法	时间	
1	车加工工序间防锈	亚硝酸钠 6~10 碳酸钠 0.3~0.5 水 余量	室温	浸渍或喷淋	每天12次，每次喷3 min 以上	车完黑皮后开始防锈。除冷却水中有足够的防锈剂，车加工后即转入下工序的在制品时，都需要用防锈水进行防锈
2	热处理工序的防锈	1）清洗自来水 100	沸腾	上下串动 1~2 天换一次	2~5 min	1）套圈经盐浴淬火后，往往带有大量的残盐及矿物油，故需将淬火后的零件在自来水下冲洗，再按 1.~4. 进行清洗，除去残盐，然后进行回火 2）回火后的工件按 5.~7. 进行清洗，除去回火后的脏油
		2）清洗 664 1.0 105 1.0 6 503 1.5 水 余量	80~90℃	上下串动 二周换一次	2~5 min	
		3）清洗 水 100	室温	高压急冲	一次 1~2 min	
		4）清洗 水 100	沸腾		2~5 min	
		5）清洗 664 1.5 105 1.5 6 503 2.0 水 余量	80~90℃	上下串动 一周换一次	2~5 min	
		6）清洗 水 100	室温	高压急水冲	一次 1~2 min	
		7）清洗 水 100	沸腾	1~2 天换一次	3~4 rain	
		8）防锈亚硝酸钠 5~15 碳酸钠 0.3~0.5 水 余量	65~80℃	浸渍	1~2 rain	
3	磨加工工序的防锈	1）冷却液 69—1 乳化油 2~3 水 余量	室温	控制 pH8~9		1）此工序防锈主要包括磨床冷却液的选用，机台防锈，半成品中间仓库防锈，套圈抛光或超精研磨后的防锈
		2）机台防锈 亚硝酸钠 3~5 碳酸钠 0.3~0.5 水 余量	室温	每隔二班需更换一次	2~3 min	2）如冷却液有一定的防锈性，则可取消这机台中防锈槽的防锈，但工件在工序间停留 4 h 以上时，必须送半成品中间库防锈
		3）中间库防锈 亚硝酸钠 5~10 碳酸钠 0.3~0.5 水 余量	室温	喷淋	每天喷 2~3 次，每次 3 min 以上	3）中间库存防锈，包括半成品、零件和备件的防锈常用方法分喷淋、浸涂、全浸等几种。但进库前要进行清洗，用稀防锈水浸渍 1~2 min 即可 4）喷淋液每周检验一次，控制亚硝酸钠浓度下降，并使 pH 在 8~9 5）工件经浸涂后，置中间库防锈期冬天为 20~30 d，雨季为 15 d 左右 6）全浸法适用于小型零件如微型轴承、滚动体
			室温或 75~85℃	浸涂	1~2 min	
			室温	全浸		
		4）抛光研磨后防锈 a）清洗 664 2~4 水 余量 b）清洗 水 100 c）防锈 亚硝酸钠 3~5 碳酸钠 0.3~0.5 水 余量	80~90℃ 室温	上下串动 冲洗 上下串动	5~10 min 3~5 min	轴承内外套圈经抛光研磨后，带有抛光膏，应先清洗后进行防锈



续表 14.3-2

序号	工　序	配方（质量分数）/%	工艺条件			使用说明
			温度	方法	时间	
4	装配工序的防锈	1）装前零件清洗煤油或汽油（加入少量 204—1 或 HD—1 油） 2）防锈 HD—1 防锈油或 HD—2 防锈油（上油中加入苯三唑 0.2） 适用于铜保持架	室温	上下串动 浸涂	0.5～1 min 2 min	装配工序包括套圈退磁、分挡、装珠、装夹板和成铆等。因此，时间长，接触手汗的机会多，所以这工序的防锈主要是解决零件清洗和防止手汗引起锈蚀 要求操作人员戴手套或液体手套
5	成品封存防锈	1）清洗 120 号汽油　100	室温	上下串动	2～3 min	置轴承于铁框内或清洗机上进行清洗
		2）清洗 F—201　5 汽油　余量	室温	上下串动	1～2 min	
		3）脱脂 F201　100	室温	浸涂	1 min	
6	包装	苯甲酸钠纸聚乙烯薄膜牛皮纸	室温	根据轴承级别、型号，按以下方法进行包装 普通品 1）外径小于 150 mm 的轴承，单个用聚乙烯塑料薄膜包，再外用牛皮纸几个一起卷包，或内用苯甲酸钠纸单个包，外用牛皮纸 5～10 个卷包 2）外径 150～350 mm 的轴承，内用塑料薄膜单个包装，外用牛皮纸单个包装 3）外径大于 350 mm 的轴承，内衬垫塑料薄膜，外用牛皮纸，再缠塑料薄膜 精密品、出口品 1）外径 250 mm 以下的轴承，单个用塑料薄膜包后，装纸盒 2）外径大于 250 mm 的轴承，内衬塑料薄膜，外用牛皮纸，再缠塑料薄膜		
7	装箱	内部底衬油毡的干燥木箱 沥青防潮纸或石蜡纸	室温	1）木箱内先衬沥青防潮纸一层，按顺序紧密装入轴承，放入包装单，搭边盖严，钉盖用钢带扣锁 2）装有轴承的纸盒在木箱中有空隙时，应以油毡纸或防锈纸填满，如空隙过大时，可用防锈纸包有不超过 18%湿度的木花填满		

轴承生产中与防锈有关的工序如下：车削→磨加工→热处理→磨加工→抛光成品单件清洗、防锈→装配→成品清洗→油封→包装。

2.2　大型机械防锈封存与包装

大型机械（如汽轮机、锅炉等）的特点是零部件品种繁多，多是小批量甚至单件生产，加工周期长、体积大，常常是个别部件单件包装而非整机出厂，出厂后，储运、安装的过程也很长，有的体积大，常在露天存放。以上特点就给防锈带来很多麻烦和要求。现简要介绍一般防锈工艺。

大型机械生产中与防锈有关的工序如下：

原材料防锈→加工工序间防锈→划线＋试水压→涂漆前后→中间库、配件库→装配→试车→清洗→油封→包装。

大型机械防锈工艺见表 14.3-3。可参见 JB/ZQ 4001 重型机械防锈包装通用技术条件。

表 14.3-3　大型机械防锈工艺

序号	工　序	工　艺　要　求
1	原材料及铸件毛坯	1）露天存放的钢材可喷涂 6511 防锈油，钢管可人工刷涂。防锈期露天可存放半年，室内可保持一年不锈 2）铸铁件或锻压件非加工面可刷防锈底漆防锈 6511 防锈油： 合成残渣 24%，酚醛树脂 15%，黄丹粉 0.7%，棉仔油脂肪酸残渣 10%，萘酸锰 0.2%，萘酸钴 0.1%，合成轻油 50%
2	工序间防锈 1）切削加工	采用 D-15 乳化液或全损耗系统用油（机油）中加入 2%～3%的石油磺酸钡或采用专用防锈切削油
	2）机台防锈	防锈期在一个月以内的，采用煤油稀释的 201 防锈油［1～（4:1)］ 防锈期在一个月以上的，可用 201 防锈油或以透平油代替 663 防锈脂中凡士林的防锈油



续表 14.3-3

序号	工 序	工 艺 要 求
2	3）划线工序	机械加工的光洁面上如需划线，需先涂上划线防锈剂（虫胶5%～10%、乙醇95%～90%、立德粉适量），然后再划线
	4）试水压工序	试水压工序的防锈液可采用5%～8%重铬酸钾水溶液或用一般的亚硝酸钠防锈水。在试水压前，大件局部加工面可涂663防锈脂，或1号溶剂稀释型防锈油；一般管子试压后应用塑料盖或木塞封堵
	5）涂添工序	不需涂漆的加工面，要涂1号溶剂稀释型防锈油或可剥性塑料
3	中间库存防锈	1）清洗 制件于室温下用煤油或汽油清洗，或用加有5%置换型防锈油的汽油清洗 2）中间库存放 贮存三个月内的制件用201防锈油；贮存三个月以上的制件，用201、903防锈脂防锈，并用包装纸遮盖；也可用可剥性塑料封存。大型部件一般都没有专门的中间库，通常放在车间内，但在此情况下，应尽量放在清洁干净处
4	装配、检查及试车过程防锈	在此工序过程中，应防止操作人员手汗引起锈蚀，制件要清洗干净，方法与工序间清洗相同 1）装配及试车 在选用的试车润滑油中加入2%～5%的石油磺酸钡，带油装配；轴承等部位可涂防锈锂基脂 2）检查 带油检查，使用的油与装配油相同 3）试车后的防锈 试车后将零件拆洗干净，进行防锈，如不拆洗，可按成品防锈进行
5	成品封存防锈	1）大型圆柱形零部件，可采用气相防锈纸带绕缠封存，外用聚乙烯薄膜封存，胶带封口 2）密封件，如变速箱、立轴箱的内部防锈，可采用气相缓蚀剂粉末，按每立方米50～70 g用量，对透气部位用封口胶密封，或用气相防锈油封存 3）大平面制件，可用903、201或663防锈脂封存，如有色金属则用663脂或903脂中加入0.1%苯并三氮唑封存 4）结构形状复杂的部件，则需采用防锈油、气相防锈剂和可剥性塑料进行联合封存
6	装箱	1）木箱，内部衬油毛毡 2）制品的突出部分用苯甲酸钠纸或聚乙烯薄膜包缠遮盖 3）精加工面用防锈纸遮或包，再用缓冲材料衬垫 4）要求高的精密件用干燥剂作干燥空气封存，用塑料封套密封包装 5）特大特长零部件不便装箱时，用塑料布罩封，粘胶带封口，外用油毛毡包扎，并采取适当措施防止吊装时包装被破坏

2.3 刃具与量具防锈封存与包装

刃具主要材料是黑色金属，一般都要经过热处理，盐浴淬火后精加工成具有锋利刃口的刃具；量具的材料以钢和钢铜组合件为主，大部分要经过电镀和发蓝等处理。量具与刃具生产的特点是品种规格多、批量大、周转快。对该类制品的防锈要求很严格，须清洗干净刀具、热处理后表面残存的盐分并保证在精加工过程及使用过程中无锈蚀的现象出现。防锈工艺要求简单，其与防锈有关的工序大致可概括如下：

热处理→清洗→磨加工→精加工→工序间防锈→精研→其他工序加工→检查→清洗→防锈→包装

量具、刃具防锈工艺可参见JB/T 2585—1985量具刃具防锈技术条件；JB/Z 132—1985出口量具刃具防锈工艺规程。

其典型防锈工艺可概括如下：

1）处理后加工工序间防锈

① 清洗。一般钢制件在加工过程中停留4 h以上，在70～90℃用水基清洗液（亚硝酸钠1%～3%，碳酸钠0.3～1.5%，其他成分为水）进行漂洗，去除残留的乳化液。

当钢铁件使用硫化油、锭子油等切削油后进行脱脂清洗时，应使用如表14.3-4所示的清洗剂。

② 防锈。水基清洗剂清洗后，在80℃的防锈液中进行防锈处理。

典型的常用防锈液如表14.3-5所示。

③ 热处理后除盐清洗除锈。对于热处理制品残留的盐分和少量锈迹可在热水槽中清洗剂浸洗，然后防锈处理。

表 14.3-4 钢铁件脱脂清洗的配方与工艺

材料配方（质量分数）/%		工艺条件
无水碳酸钠或磷酸三钠	5～10	60～80℃上下浸洗几次直至清洁
氢氧化钠	2～3	
水玻璃	0.3～1.0	
水	余量	

表 14.3-5 典型的常用防锈液

材料配方（质量分数）/%		工艺条件
亚硝酸钠	15～20	80℃浸涂
碳酸钠	0.2～0.8	
水	余量	

2）半成品及零件的库存防锈 生产过程中的半成品、零件及电镀件和发蓝处理件必须进行适当的处理以达到短期防锈的目的（即夏季防锈期为7 d；冬季防锈期为14 d）。基本工艺是先清洗干净，然后用水基防锈液或防锈油进行防锈处理。典型的常用防锈液如表14.3-6所示。

3）成品防锈的配方及工艺如表14.3-7所示。

2.4 光学仪器防锈封存与包装

光学仪器属于精密度高、结构复杂、并附有光学系统的



表 14.3-6　半成品及零件常用防锈液的典型配方

名　称	材料组成	配比
水基防锈液	亚硝酸钠 无水碳酸钠 水	6 ~ 12 0.5 ~ 0.6 余量
防锈油	7424 防锈油 120 号汽油	5 ~ 10 余量
	902 防锈油 120 号汽油	5 余量

仪器设备。材料包括多种金属及非金属，特别是光学仪器属于精密度高、结构复杂、并附有光学系统的仪器设备。材料包括多种金属及非金属，特别是有光学玻璃零件。除了高精度产品要求严密防锈，微调系统及轴套要求有特殊润滑防锈外，还要注意光学系统的防雾、防霉和防止手汗对装配过程的影响。光学仪器防锈工艺如表 14.3-8 所示。

2.5　机械配件的防锈封存与包装

各类机械配件的特点是制件小、数量大，大多是钢发黑件与镀锌件。机械配件的防锈工艺如表 14.3-9 所示。

表 14.3-7　成品件常用防锈液的典型配方与工艺

序　号	成　品	防　锈　工　艺		
		清　洗	防　锈	包　装
1	刃具	亚硝酸钠　5 ~ 10 碳酸钠　0.2 ~ 0.8 水　余量 加热至 80 ~ 90℃浸洗	亚硝酸钠　20 苯甲酸铵　10 碳酸氢钠　3 甘油　5 水　余量 室温下浸泡 3 s	用石蜡纸和中性牛皮纸包两层，再装纸盒
			亚硝酸钠　20 ~ 30 水　余量 适用于 3 mm 以下的小刃具 室温浸泡 1 min	
2	量规	室温下溶剂汽油清洗后用 5% 901 和汽油清洗	同上	同上
3	千分包装尺	汽油清洗	80 ~ 90℃下热浸涂油冷却至室温	装入 201 防锈脂聚乙烯塑料袋中
4	万能测齿仪	汽油清洗	涂刷 201 防锈脂	苯甲酸钠纸包装，装箱
5	卡尺	汽油清洗	80 ~ 90℃下在 201 防锈脂热浸涂油冷却至室温	用中性石蜡纸包装然后装盒
6	万能角度尺	汽油清洗	901 防锈油　5 汽油　95 室温下涂防锈油	包苯甲酸钠纸后外衬塑料薄膜，装木盒
7	块规	汽油清洗	白绸布擦干，用镊子夹取产品单件室温涂油：201 防锈油 50　汽油　50	在恒温室内用苯甲酸钠纸包好后装入木箱
8	表类	用脱脂棉蘸汽油擦洗，白绸布擦干	气相封存包装；硅胶用脱脂纱布包好，每袋 6 ~ 8 g，同表中序号 1 同装入木箱	

表 14.3-8　光学仪器防锈工艺

序　号	工　　序	工　艺　要　求
1	工序间防锈： 1）零件加工过程	使用有防锈性的切削液
	2）热处理后零件防锈	喷砂法：喷砂后用防锈水或防锈油防锈 清洗法：用水冲洗后，用非离子型金属清洗剂清洗，再用水冲洗，最后用防锈水或防锈油防锈
	3）一般制件的工序间防锈	碳氢系溶剂二道清洗，然后用防锈水，防锈油，气相防锈纸或气相盒防锈
	4）油漆过程非油漆面防锈	溶剂汽油清洗后，用硬膜稀释型防锈油防锈，完成涂装后，进行除油膜清洗，再用防锈水或防锈油防锈



续表 14.3-8

序号	工序	工艺要求
2	中间库存防锈 1）半成品库	半成品先进行两道汽油清洗，然后按防锈期要求用以下两种方式防锈： 三个月以内的室温涂刷防锈油脂 三个月以上的防锈油脂防锈，并以苯甲酸钠纸遮盖或包装；或干燥封存或浸于防锈油中
	2）备件库	先进行两道汽油清洗，然后根据防锈期要求，选用不同类型的防锈油、气相纸或置入气相柜中
3	装配过程防锈	先进行两道汽油清洗，然后用柔软中性纸抹干，最后在室温下涂刷润滑油，阻尼润滑油
4	成品封存包装	两道溶剂汽油清洗后，用柔软中性纸抹干，在裸露金属面涂防锈油，然后用苯甲酸钠纸或塑料复合纸包装
5	产品装箱	支承：紧固部分如遇精加工面，先涂刷防锈油脂，再覆盖防锈纸，用油毛毡衬里，泡沫塑料衬垫 充氮封存：产品装入塑料或铝塑衬套，然后抽气充氮，并用黏胶带封口或热焊封口（套内放干燥剂 500 g/m^3） 光学玻璃组件：封套内加以防雾、防霉措施 装箱：装入木箱（木材含水量不超过 15%）内衬油毛毡、沥青纸

表 14.3-9　机械配件的防锈工艺

序号	配件名称	防锈工艺
1	螺纹连接件、螺栓、螺母、螺钉及垫圈	制件经表面处理后，于室温下浸防锈油（如 201 防锈油等）、沥干、装盒、最后装箱
2	键类紧固件：如平销等	
3	铆钉类：平头铆钉、半圆头铆钉、沉头铆钉等	制件经表面处理后，直接装入内衬气相防锈纸（如 2 号气相防锈纸）的盒内，最后装箱
4	销钉类：开口销、圆柱销、圆锥销、弹性圆柱销、内螺纹圆柱销及销轴等	

2.6　库存产品的防锈封存与包装

各种金属制品及金属材料中的小型钢材、薄板、精密管材、有色金属材料等，一般储存于库房内，它比普通将材料存放于工棚下或露天对防锈较为有利。因为首先它不直接受到风吹、雨淋及日晒的影响；其次，可适当避开空气中污染物的影响；还可通过合理的通风及封闭管理为防锈剂创造有利的条件。因此，库存产品防锈实际上包括库房建设和库内防锈管理两方面。库存产品的防锈工艺如表 14.3-10 所示。

2.7　露天存放产品防锈封存与包装

很多金属材料，如板材、管材等常存放于工棚下或露天，不作包装，直接受风雨灰尘侵蚀污染，长期长着一层黄锈，有的甚至锈得不能使用，造成大量损失，所以露天材料的防锈工作不能忽略。露天存放产品的防锈工艺如表 14.3-11 所示。

表 14.3-10　库存产品的防锈工艺

序号	工序	防锈工艺条件
1	仓库建设	1）仓库应选择远离产生有害气体和粉尘污染的厂房（如化工厂、锅炉房、酸洗车间、电镀厂等附近）还要注意气候条件、主风向与海岸盐雾粒子的影响 2）仓库要求房顶能御风雨，有墙壁，不允许阳光直接射入，不允许有雨、雪落入及尘土、砂子等刮入室内 3）库房地面应铺地板，可直接铺水泥和沥青，亦可铺无缝而又紧密的木块。地板离地基要高出 30 cm 以上，以防把地下潮气向上散发 4）仓库内应有良好的通风、采暖设施，以调节库内温度和相对湿度使之无甚大的变化 5）库房门窗要能密闭，能挡风雨。要便于开启和关闭，以便必要时进行自然通风 6）仓库内应避免潮湿，为此，除消防栓外，库内不宜装自来水龙头，不设排水沟 7）金属制件要放在用涂漆的铁制或木制框架上，框架的表面或两侧，要用本色的绸布或塑料布遮盖，以防尘埃落入 8）柜架放置距离墙壁不少于 40 cm，柜架最下层距地面不少于 40 cm，并避免阳光直射
2	库房管理	1）对库存产品，要严格管理制度，工作中要加强检查，贯彻"产品先进的先出，轮换发货"的原则 2）库房每日工作开始和结束时，要记录空气的温度和湿度。在 24 h 内温度差别不要大于 5℃，如果低于 +5℃，应及时采暖加温，一般只允许用暖气取暖，如果高于 30℃，应采取通风降温，如库外温度低于库内时，也可打开门窗采取自然通风。库内相对湿度要保持在 70% 以下，超过时，应用氯化钙吸潮，或用木箱装石灰吸潮



续表 14.3-10

序　号	工　　序	防锈工艺条件
2	库房管理	3）库房内要保持清洁干燥，不允许把潮湿木箱、潮湿衣服、鞋子及雨具带入库房，以免人为地增加库内遭潮湿污染的可能 4）入库产品要严格检查，凡封存期已超过保质期或包装有破损的，要启封检查，重作防锈包装。已锈蚀的物品按成品检验标准作除锈、降级等处理 5）库房内物品

表 14.3-11　露天存放产品的防锈工艺

序　号	工　　序	防锈工艺条件
1	防锈管理	钢材入库时，要清理表面的脏物，异物保管时要贯彻“先进先出、轮番发出”的原则
2	合理堆放	不管金属材料堆放在露天或棚架内，一律要垫高（50 cm），和覆盖，尽量避免雨露、地潮以及恶劣气候的侵蚀 三角钢等应垫成一头高一头低的的稍倾的垛形，使雨水不会聚集在钢材上，各种金属材料不能混在一起，避免发生接触锈蚀
3	棚架内材料	可喷防锈水防锈： 配方：亚硝酸钠 20.3%、苯甲酸钠 3.0%、尿素 20.3%、蒸馏水或冷开水 55.5% 配制：将以上成分与水混和、搅匀，并放置三天后使用，用喷雾器喷洒钢材表面，能保持半年不锈，存放时间更长时要补喷防锈水
4	露天存放材料	可采用下列方法防锈： 1）钢材表面喷涂一层 6511 防锈油，此法可保持半年不锈 2）借水柏油做粘结剂，使用桑皮纸密封，使钢材与雨水、潮气隔离，这种方法用于中型钢板，可防锈 1 年以上 配方：水柏油 96%、石蜡 1%、熟桐油 2.5%、硬脂酸铝 0.5% 配制：将桐油用小火加热到 170～180℃炼熬，然后冷至 120℃，加入硬脂酸，搅拌均匀，加入石蜡，冷至 60～70℃，注入 60～70℃的水柏油即得成品，可作钢材室内外长期封存防锈 3）喷涂硬膜防锈油 配方；松香 16%、桐油 32%，硬脂酸铝 1%和煤油 51% 配制：将桐油加热至 180℃，加硬脂酸铝，搅拌至溶，使用前再用煤油稀释，在钢材表面喷涂一层薄膜即可，防锈期约半年以上 4）涂覆沥青防锈漆，用于室外存放的钢材，可防锈 1 年以上

编写：黄琪（装甲兵工程学院）

第 4 章　环境防锈封存

高湿度是引发金属材料锈蚀的重要因素之一，当相对湿度（RT）超过临界值时，如铁在 > 60% ~ 70% RT，锌在 > 65% RT，铝在 > 60% ~ 65% RT，镍在 > 80% RT 的情况下金属的腐蚀速度就会加快。

钢铁的腐蚀速度与相对湿度的关系符合以下公式：

$$V = V_0 e^{-(h_0 - h)} \quad (14.4\text{-}1)$$

式中，V 为湿度 h 下的腐蚀速度；V_0 为饱和湿度下金属的腐蚀速度；h_0 为饱和相对湿度；h 为环境相对湿度。

环境中的湿气是不可避免的，环境封存主要是指在被封存产品的周围，创造一个低湿度或无氧的防锈环境条件，使金属制品不致引起锈蚀和非金属产品可以减缓老化变质而采用的一类防锈方法。目前通过专门的技术手段可以有效防止或减少环境潮湿时对产品的危害（如密封包装，真空与充气封存包装及除氧封存等）。

密封包装是一种传统的包装方法，是指采用不透气的钢性材料（金属、玻璃、硬塑料）制成容器，将新产品置放其中，再将容器口部焊封或加旋盖、塞盖闭合，有效防止环境中的湿气进入包装内。

真空包装是将容器中的空气全部抽去，有效避免原有残留湿气对新产品的影响。充气封存包装是将包装的空气连同湿气一起抽出，再适量充入其中干燥气体或惰性气体（如氮气、二氧化碳）等来减少湿气对新产品的影响。

除氧封存主要是在包装容器中采用除氧的办法，使氧气含量降低而达到产品防锈封存的目的。

此外，空气中的盐分、尘埃及金属表面存在的孔隙都会使材料的临界湿度值降低，更易于诱发锈蚀。

适宜的温度和湿度还会引发霉菌在金属及各种有机材料中繁衍生长。如当温度在 25 ~ 30℃，相对湿度大于 80% RH 时，霉菌即会迅速生长，最终破坏产品的外观及表面层。

总之，环境防锈封存的基本原理就是金属制品在没有氧和水分（干燥）、惰性气体条件下不易发生锈蚀。非金属材料在这种条件下，因氧化而引起的老化变质过程也大大减慢。其具体方法就是从包装环境中抽去全部空气或某些气体成分，或加入某些需要的气体成分，或者用所需的气体成分来置换出包装中的某些气体成分，使新产品包装环境的湿度下降或使包装内的微生物和霉菌的生长得到抑制，从而有效防止、减缓新产品的锈蚀，延长保质期。

1　充氮封存防锈

充氮封存防锈属于充气包装的范畴。就是将密封包装体内的潮湿空气抽出，再充入干燥的氮气或氮气与二氧化碳的混合气体，从而使包装容器内的水气分压和氧分压大大降低，减少湿气和氧对内装产品的腐蚀作用。同时能阻止外界潮湿大气透过气密性的容器壁对内装物发生影响，从而避免了湿气的侵蚀作用，达到防止氧化腐蚀的效果。

氮气及二氧化碳可以有效抑制发生霉变和防止氧化，有效防止油脂氧化、变色、褪色和防止生霉、生虫。充氮封存过程中一般要求氮气纯度不低于 99.5%，至少要达到 95%，露点在 -40℃以下时密封容器内应放置干燥剂、湿度指示剂等。对包装要求如下：

1）包装前产品应进行清洁和干燥处理，不得存在污秽、手汗、露水等痕迹。

2）对产品或其零部件，根据技术标准的要求，应同时采取其他保护措施。

3）尽量使产品的活动部件转动到包装容积最小的位置，尽可能使包装表面积与体积的比率达到最小。

4）当产品有尖突部位而可能损坏密封阻隔层时，应给予适当的包扎保护。

5）缓冲衬垫材料、支撑、卡紧及固定产品的材料应尽量放在密封层外部，同时应该注意防止包装箱内的这些材料摩擦损伤防护层。

6）在包装容器内应尽量采用干燥剂，并保持容器内的低湿度。

7）对于较重的产品若采用螺栓固定在外包装箱底座上时，应外加橡皮密封垫圈密封螺栓。

8）包装过程应连续操作，避免产品或辅助材料受潮。包装场所应保持清洁、干燥，一般情况下，温度在 35℃以下，相对湿度不大于 75%，同时，温度不应有急剧变化，以避免产生凝露现象。

常规的充氮气封存工艺如下：

1）装罐并封口　将金属产品清洗并干燥后，用无腐蚀的牛皮纸或羊皮纸包好，作为内包装，然后放入预先清洁干燥的容器内，并用缓冲衬垫材料或其他材料固定产品；然后放入干燥剂及必要的文件（如合格证、装箱清单等），在 0.5 ~ 1 h 内加盖或用封罐机将容器封口。

2）抽气和充氮　先将罐内气体抽至剩余压力为 20 ~ 40 kPa（150 ~ 300 mmHg），充氮气，其压力为 30.4 ~ 50.7 kPa（0.3 ~ 0.5 atm），反复进行 2 至 3 次，最终压力为 20.3 ~ 30.4 kPa（0.2 ~ 0.3 atm）。此时，要保证容器内氮气的压力比外面大气的压力高 20.3 ~ 30.4 kPa。

3）焊封抽气孔　可用松香作焊药，焊封时必须注意不得出现气孔。

4）成品气密性检查　将充氮、焊封抽气孔后的容器浸入盛水的干燥容器内，并抽气至压差为 66.7 kPa（500 mmHg），检查不漏气则为合格。经气密性检查合格的包装品，立即用布擦干或用压缩空气吹干，并在 40 ~ 50℃条件下烘干 0.5 h，以避免容器生锈。

5）涂防护层并作标记　在容器外表面喷涂保护漆膜，最后写上标记，包装物品名称、型号、数量、出厂号、出厂日期及保管期限等。

2　干燥空气封存防锈

干燥空气封存是指在密封容器（金属或非金属罐、封套、薄膜或茧式包装）内充干燥空气或预先放置干燥剂，使其内部相对湿度在 35% RH 以下，从而达到防锈的封存方法。

该方法不需特殊的工艺装备，启封方便，因此常用此法代替充氮气封存。

为了获得良好的封存效果，保持容器内的低湿度，必须使用具有良好的吸湿性能的干燥剂来吸收包装内的各种湿气和水分。

包装件内湿气、水分的来源主要包括：

1）产品构成材料本身含有水分，若包装时材料不够干燥，贮运过程中就会蒸发出来进入包装容器内。

2）包装材料如缓冲衬垫或支撑材料所含的水分。

3）密封容器空间空气中的水分。

4）外界大气透过包装阻隔层进入包装内的水气。

这些湿气的水分部分可以在包装前予以干燥处理，其余



则可用合适种类和用量的干燥剂来予以吸收处理。

2.1　干燥剂的选用

为了吸收包装件内的水分，可使用干燥剂，使包装件内保持较低的相对湿度以防止包装内金属制品发生锈蚀，非金属制品吸潮和发霉。能够吸收水分的材料很多，但能满足包装使用要求的干燥剂应具有以下性能：

1）具有较高的吸湿能力。

2）不易破碎，不能污染产品或损伤产品表面。

3）化学性质稳定，不会由于吸湿而产生能够腐蚀内装物的物质。

4）吸湿性能稳定，不会因湿度变化而发生潮解。

5）能反复使用。

目前常用的干燥剂有硅胶、分子筛（人造沸石）、蒙托土和铝凝胶（活性氧化铝），此外还有氯化钙、过氯酸镁和木炭等。

① 硅胶干燥剂。硅胶又名硅酸凝胶或氧化硅胶，为透明或乳白色颗粒，分子或为 $SiO_2 \cdot xH_2O$，通常用 H_2SO_4 处理水玻璃后胶凝而成。硅胶内有无数相互连通的孔隙形成了吸附和容纳水分的巨大表面积，1 克硅胶的全部表面积可达 500 m^2，而且覆盖在硅胶表面层的羟基具有良好的亲水吸附能力，所以吸湿速度快，特别是在温度较高的场合更为显著，而且可以再生反复使用。

按吸湿性能不同，硅胶可分为 A 型和 B 型：

A 型。透明或半透明颗粒，似细孔凝胶，在低湿度时吸湿力强。

B 型。白色毛玻璃状颗粒，似粗孔凝胶，在高湿度时吸湿力强。

具体规格和性能要求可查阅国家标准 GB/T 10455。

② 蓝色指示剂和变色硅胶。蓝色指示剂和变色硅胶是指以细孔球形或块形硅胶为原料经浸染氯化钴液而制得蓝色或浅蓝色玻璃状颗粒。

蓝色指示剂当相对湿度为 20% 时呈蓝色或浅蓝色，当相对湿度为 25% 时，开始变为紫红色，当相对湿度大于 38%时变为粉红色，必须与专用的湿度指示色图配合使用。

变色硅胶在干燥状态下呈蓝色或浅蓝色，随着吸水量的增加，逐渐变为粉红色，当相对湿度达到 50% 以上时变为淡红色，变色范围与氯化钴液含量有关。因具有一定的腐蚀剂，应避免直接与金属制品接触。

具体产品的详细规格及性能要求可查阅相关国家标准：

关于细孔块状硅胶，参见 GB/T 7818，GB/T 7819；

关于细孔球状硅胶，参见 GB/T 7820；

关于变色硅胶，参见 GB/T 7822。

在相对湿度低于 60% 的环境中，细孔硅胶的吸水量比粗孔硅胶大，而在相对湿度大于 80% 以上时，粗孔硅胶的吸水量则比细孔硅胶的大。实际包装过程中，常用在低温下吸水量大的细孔硅胶或蓝色指示剂。在国外，也有采用活性泥土来取代硅胶的实例。

干燥剂在选择、使用过程中应注意以下事项：

干燥剂应满足的基本性能：①在相对湿度为 60% 以下时吸湿性强，单位体积的吸湿量尽可能大；②无味、无毒，对湿气和水分应是物理性吸附，对产品没有化学腐蚀作用，吸湿后无化学反应发生；③价格便宜、货源多；④常温下，温度对吸湿能力应无显著影响，并可通过烘焙再用。

使用干燥剂时注意其含水率不得大于 4%，否则应预先进行干燥处理，再生温度和时间如表 14.4-1 所示。

将干燥剂装在透气性良好的细布袋、纤维纸（无纺布）袋、金属网袋或有小孔的金属罐内，在包装时应均匀分散地放置在包装容器内，或者放在产品需要干燥的部位或其附近，并应注意不要直接搁置在被包装的产品上，不得与有关金属或油漆表面直接接触。干燥剂放好后应用细绳锚定或系牢，以免在贮运过程中发生摆动或摩擦碰损的现象。

表 14.4-1　硅胶干燥温度和时间

干燥剂种类	烘干温度/℃	烘干时间/h	备　注
细孔硅胶	150 ~ 170	3 ~ 4	温度应逐步提高
变色硅胶	110 ~ 120	3 ~ 4	

2.2　干燥剂用量计算

因包装材料不同，选用干燥剂的用量也会有所不同，我国与日本关于包装干燥剂的计算方法标准相似，但美国、英国、德国则有所不同。

（1）我国干燥剂用量标准计算方法

下面就低透湿度材料和高透湿度材料作包装材料时所需干燥剂的计算方法进行简单介绍。

1）采用低透湿度材料包装时干燥剂用量的计算　对于采用低透湿度材料加干燥剂进行包装时，干燥剂的用量：

$$W = \frac{1}{k}\left(k_1 ARM + k_2 D\right) \tag{14.4-2}$$

式中，W 为干燥剂的使用量，kg；A 为包装的总表面积，m^2；R 为包装材料的透湿度，g/（$m^2 \cdot 24$ h）；M 为贮运最长期限，月；D 为衬垫材料的质量，kg；k 为干燥剂种类的吸湿率系数，$k = k_b / k_a$，对细孔硅胶，$k = 1$；k_1 为储运条件的温度系数，见表 14.4-2；k_2 为包装内吸湿性衬垫材料系数，见表 14.4-3；k_b 为其他种类干燥剂（如分子筛等）在温度 25℃，相对湿度为 60%RH 时的吸湿率；k_a 为细孔硅胶在温度 25℃，相对湿度为 60%RH 时的吸湿率为 30%。

表 14.4-2　储运地区温度关系系数 k_1 值（$\times 10^{-2}$）

气候等级	A			B			C	
RH/%	T/℃			T/℃			T/℃	
	40	35	30	25	20	15	10	5
95	8.2	5.6	3.5	2.2	1.4	0.80	0.49	0.29
90	7.9	5.1	3.2	2.0	1.3	0.75	0.45	0.26
85	7.2	4.6	2.9	1.9	1.1	0.68	0.41	0.24
80	6.5	4.2	2.6	1.7	1.0	0.62	0.37	0.22
75	5.8	3.7	2.3	1.5	0.91	0.55	0.33	0.19
70	5.1	3.2	2.0	1.3	0.80	0.48	0.29	0.17
65	4.3	2.7	1.7	1.1	0.69	0.42	0.25	0.14
60	3.6	2.3	1.5	0.93	0.57	0.34	0.20	0.12

表 14.4-3　衬垫材料透湿性相关系数 k_2 值

材料名称	k_2
毛织物、皮革制品	0.35
棉、麻、刨花、木材等植物纤维	0.30
瓦楞纸板、牛皮纸、印刷纸等	0.20
泡沫塑料、橡胶	0.02



2）采用高透湿材料包装时干燥剂用量的计算　对于采用高透湿材料加干燥剂进行包装时，干燥剂的用量为：

$$W=\frac{1}{k}\left(\frac{e}{9\,500}V+k_2D\right) \text{或} W=\frac{1}{k}\left(\frac{\alpha}{70}V+k_2D\right) \quad (14.4\text{-}3)$$

式中，e 为包装场所的水气分压，Pa；V 为包装件的容积，m^3；k 为干燥剂种类的吸湿率关系系数；k_2 为包装内吸湿性衬垫材料系数；α 为包装场所的绝对湿度，g/m^3。

3）小批量生产的小型容器　对于小批量生产的小型容器而言，干燥剂的用量可以直接用下列简化计算式

$$W=\frac{1}{2k}V \quad (14.4\text{-}4)$$

式中，k 为干燥剂种类的吸湿率关系系数；V 为包装件的容积，m^3。

由于用 g/m^3 单位表示的绝对温度不易直接测量，所以通常根据一定温度下用干、湿球温度计测得的相对湿度来查找所对应的绝对湿度值，常用温度、湿度下的绝对湿度见表 14.4-4。

表 14.4-4　常用温度下的绝对湿度

相对湿度/%	温度/℃											
	-20	-10	-5	0	5	10	15	20	25	30	35	40
100	0.88	2.14	3.24	4.84	6.84	9.44	12.85	17.30	23.07	30.60	39.63	51.20
90	0.79	1.93	2.92	4.37	6.16	8.50	11.57	15.57	20.76	27.54	35.67	46.08
80	0.70	1.71	2.60	3.87	5.47	7.89	10.28	13.84	18.46	24.48	31.70	40.96
70	0.62	1.50	2.27	3.39	4.79	6.89	9.60	12.11	16.15	21.42	27.74	35.84
65	0.57	1.39	2.11	3.15	4.45	6.14	8.35	11.25	15.00	16.89	25.76	33.28
60	0.53	1.28	1.94	2.90	4.10	5.66	7.71	10.38	13.84	18.36	23.78	30.72
50	0.44	1.07	1.62	2.42	3.42	4.92	6.43	8.65	11.54	15.30	19.82	25.60
40	0.35	0.86	1.30	1.94	2.74	3.94	5.14	6.92	9.23	12.24	15.85	20.48
30	0.27	0.64	0.97	1.45	2.05	2.95	3.86	5.19	6.92	9.18	11.89	15.36
20	0.18	0.43	0.65	0.96	1.37	1.97	2.57	3.46	4.62	6.12	7.92	10.24
10	0.09	0.21	0.32	0.48	0.68	0.98	1.29	1.73	2.31	3.06	3.96	5.12

（2）美、英、德标准中干燥剂用量计算

1）美国　美国军用规范 MIL-P-116H《封存、包装方法》中对干燥剂的用量规定：

每件包装件所用干燥剂的最少用量应根据实际情况，按式（14.4-5）或式（14.4-6）确定。

$$U=CA+X_1D+X_2D+X_3D+X_4D \quad (14.4\text{-}5)$$

$$U=KV+X_1D+X_2D+X_3D+X_4D \quad (14.4\text{-}6)$$

式中，U 为干燥剂用量的单元数，其质量应符合 MIL-D-3463 军用规范。一单元活化干燥剂质量为 50 g，可当于我国标准中使用的细孔硅胶干燥剂 25～30 g；A 为包装箱（容器或包皮）的面积，ft^2 或 in^2[1]；C 为系数，包装物面积单位用 in^2 时取 0.011，用 ft^2 时取 1.6；V 为包装箱的体积，ft^3 或 in^3；K 为系数，包装物体积单位用 in^3 时取 0.000 7，用 ft^3 时取 1.2；D 为包装内非金属衬垫材料的质量，lb[2]；$X_1=8$，适用于衬垫材料为纤维材料（包括木材）；$X_2=6$，适用于粘结的成束纤维（涂橡胶的合成纤维或植物纤维粘接物品）；$X_3=2$，适用于玻璃纤维；$X_4=0.5$，适用于合成泡沫塑料和橡胶。

其中式（14.4-5）适用于除刚性金属密封包装容器以外的包装容器内干燥剂的用量计算。

式（14.4-6）用于金属刚性密封容器内干燥剂的用量计算。

如果衬垫材料的成分不止一种时，则必须考虑 X 值的变量，计算衬垫材料时，必须把内部包装盒也考虑进去。

2）英国　英国国家标准 BS1133 第 19 部分《包装中干燥剂的使用》规定用下列公式计算干燥剂的用量。

① 大气中水蒸气分压平均为 3 200 Pa 的热带贮存时干燥剂的用量：

$$W=40ARM+\text{衬垫材料系数} \quad (14.4\text{-}7)$$

② 大气中水蒸气分压平均为 10^3 Pa（10 mbar）的温带贮存时干燥剂的用量

$$W=11ARM+\text{衬垫材料系数} \quad (14.4\text{-}8)$$

③ 完全不透水蒸气容器的密封包装所需干燥剂的量：

$$W=\frac{V}{6}+\text{衬垫材料系数} \quad (14.4\text{-}9)$$

式中，W 为干燥剂的质量，g；A 为透湿性包装材料的面积，m^2；M 为最长贮存时间，月；R 为包装材料的透湿率（在温度 38℃，相对湿度 90%RH 时），g/（$m^2\cdot24$ h）；V 为包装容器内的空气体积（一般指密封容器的内容积），dm^3。

衬垫材料系数按材料种类分别为：

$\frac{D}{5}$用于含水量大于 14% 木材；

$\frac{D}{8}$用于毛毡、厚纸板及类似的包装材料；

[1] $1\ ft^2=0.092\,903\,04\ m^2$；$1\ in^2=6.451\,6\times10^{-4}\ m^2$。

[2] 1 lb = 0.453 592 37 kg。



$\frac{D}{10}$用于含水量小于14%的木材和胶木板；

D 为包装内吸湿性衬垫，减振和其材料的质量。

3）德国

① 德国的标准 DIN 55474《包装用辅助手段过滤性干燥剂，计算使用干燥剂需要的袋数》，对包装容器内需要使用的干燥剂袋数按下式计算：

$$n=\frac{1}{a}(Vb+mc+AeDt) \quad (14.4\text{-}10)$$

式中，n 为需干燥剂的袋数；V 为包装容器（箱）内容积，m^3；b 为装箱期间每立方米空气的含水量（绝对湿度），g/m^3；m 为包装内吸湿性填充材料的重量，kg；c 为衬垫材料系数（每克含水量），与木材、纸张及未说明湿度的白杨的干燥状态有关：$c=140$，若预先干燥后使用时，则 $c=0$；A 为包装的面积，m^2；D 为预想气候下包装材料的透湿率，$g/(m^2\cdot 24\ h)$；t 为运输，储存期限，d；a 为每袋干燥剂需吸吸收的水分，g，要由最终湿度按下表确定：

RH/%	a/g
20	3
40	6
60	8

② 根据运输，储存气候状况计算

$$n=\frac{1}{a}(Vb+mc+AeD_g t_g+AeD_T t_T) \quad (14.4\text{-}11)$$

式中，D_g 为温带气候下的透湿度，$g/(m^2\cdot 24\ h)$；D_T 为热带气候下的透湿度，$g/(m^2\cdot 24\ h)$；t_g 为温带气候下的运输储存期限，d；t_T 为热带气候下的运输储存期限，d。

对于不透气的包装容器的包装，可以不考虑 $AeDt$，这时所需要干燥剂的袋数可由下式定：$n=\frac{Vb}{a}$，n，a，V，b 的含义同前，欧州地区的储存环境而言，b 可取为 15 g/m^3。

对于透气的包装，当储运期限超过 60 d 时，可不考虑 V，b，所需干燥剂的袋数可由下式确定：

$$n=\frac{1}{a}AeDt \quad (t>60\ d) \quad (14.4\text{-}12)$$

当包装内有填充材料时按 $n=\frac{1}{a}mc$ 确定需干燥剂的袋数，其中 c 值与材料性能有关，见表 14.4-5。

表 14.4-5 c 值

材料类别	c 值
湿木材	22
毛毡、纤维材料、纸板、干木材	17
橡胶、动植物纤维组织	13
玻璃纤维	4
合成胶、泡沫塑料	1

2.3 包装吸湿性产品的防潮性计算

对于具有吸湿性的产品可以不用干燥剂吸湿，而采用低透湿性的薄膜进行包装。在进行防潮性能计算之前需先确定有关系数：

1）产品本身及包装充填用的吸湿性材料的质量 W，g。

2）上述材料在包装时所含的水分 c_1，%。

3）内装产品储运期间达到允许的临界湿度时所允许含有的极限水分 c_2，%。

4）包装材料的表面积 A，m^2。

5）包装的储运时间 t，d。

6）储运期间外界的平均温度 Q，℃。

7）储运期间外界的平均相对湿度 h_1，%。

8）包装时包装件内的平均相对湿度 h_2，%。

防潮性计算方法如下：

1）以保证产品安全为条件，确定允许外界透入包装体内的水分量

$$q=W(c_2-c_1)\times 10^{-2} \quad (14.4\text{-}13)$$

2）根据包装表面积 A（m^2）和储运时间 t（d）计算包装材料的允许透湿度

$$Q_0=q/At \quad (14.4\text{-}14)$$

3）将外界透入包装内的水气量 q 代入则：

$$Q_0=\frac{W(c_2-c_1)}{At}\times 10^{-2} \quad (14.4\text{-}15)$$

4）考虑到透湿性还与容器内外两侧湿度差及实际储运环境有关，计入湿度差 ΔRH（或 RH_1-RH_2）和各种材料透湿的温度 θ（℃）的关系系数 km（参见表 14.4-6），可得到该包装件确保储运安全时薄膜允许的最大透湿度值：

$$R=\frac{W(c_2-c_1)\times 10^{-2}}{AT(RH_1-RH_2)\ km} \quad (14.4\text{-}16)$$

表 14.4-6 各种薄膜材料在不同温度下的 km 值 （$\times 10^{-2}$）

薄膜	温度/℃								
	40	35	30	25	20	15	10	5	0
聚苯乙烯	1.11	0.85	0.64	0.48	0.35	0.257	0.184	0.313	0.092
聚氯乙烯（软质）	1.11	0.73	0.49	0.31	0.20	0.126	0.078	0.046	0.028
聚氯乙烯（硬质）	1.11	0.80	0.58	0.41	0.29	0.199	0.136	0.090	0.061
聚酯	1.11	0.73	0.49	0.31	0.20	0.129	0.081	0.048	0.029
聚乙烯（低密度）	1.11	0.70	0.45	0.28	0.18	0.105	0.063	0.036	0.021
聚乙烯（低密度）	1.11	0.69	0.44	0.27	0.17	0.100	0.069	0.033	0.019
聚丙烯	1.11	0.68	0.43	0.25	0.16	0.092	0.053	0.029	0.017
聚偏氯乙烯	1.11	0.65	0.39	0.22	0.13	0.074	0.040	0.021	0.011



5）若知透湿性产品质量 W，包装薄膜的透湿度 R，储运地区平均温度 θ（℃），平均相对湿度 RH_1 及包装产品允许临界湿度为 RH_2，则此包装产品最大储运时期（d）为

$$T=\frac{W\ (c_2-c_1)\ \times 10^{-2}}{RA\ (RH_1-RH_2)\ \mathrm{km}} \tag{14.4-17}$$

6）湿热条件下的考核计算　当 $Q=(40\pm1)$℃，$RH=90\%+2\%\sim3\%$，允许最长试验周期为

$$T=\frac{W\ (c_2-c_1)\ \times 10^{-2}}{AT\ (90-RH_2)\ \mathrm{km}} \tag{14.4-18}$$

2.4　干燥空气封存分类

按结构材料的不同，干燥空气封存可分为茧式包装、封式包装及刚性容器干燥空气封存。

（1）茧式包装

1）茧式包装的含义　茧式包装是指将制品密封在一个塑料包装罩子（由塑料喷丝作网，然后喷塑料膜形成的罩子）里，并在包装罩内放置干燥剂（硅胶）使其相对湿度保持在 40%RH 以下的防护方法。

茧式包装所用的塑料膜坚韧，不易破损，耐候性强，可在露天条件下存放，塑料膜厚度增加，可延长防锈封存期，如：当塑料膜厚为 1 mm 时，设备封存 2 年不锈蚀；膜层总厚度达 5 mm 时，防锈期则可延长至 5～10 年甚至更长时间。设备使用时，启封简便，工作效率高，如：使用防锈油料封存的飞机从启封到起飞需进行 1 200 h 的处理，而用茧式包装仅需 4 h。

茧式包装主要用于包装大型的结构复杂、外形不规则的产品，既可整机包装，也可以分散包装。已广泛应用在整台飞机、车辆、大炮、发动机及枪支等产品领域的长期封存。

2）使用规范　茧式包装的具体使用方法如下：

① 产品清洁干燥后，固定在翻边的金属底板上。突出部位及锋利棱边应加减振缓冲垫片，然后用布带、纸带或尼龙织品包缠产品呈网状。

② 喷丝结网。将配好的塑料溶液，如聚乙烯树脂，用喷枪喷成连续的网丝包缠在设备上的网状物外面，形成蛛网层。通常可先喷长丝形成网架，然后喷短丝，形成密实平整的网层。

③ 网层全干燥后，喷涂成膜材料（如氯乙烯醋酸乙烯聚合物），每次喷涂不宜过厚，总厚度在 0.6～1.5 mm 左右。喷涂时在整个覆层上切出两个通风孔以排除溶剂。

④ 放干燥剂并封口。膜层全干后，在通风孔处，按计算量放入干燥制，并将湿度指示剂放在观察窗下，然后再用涂层材料和胶带密封孔口，最后再喷成膜材料。

⑤ 喷涂防护层。用 50%石油和 50%矿性沥青混合后在膜层外面喷涂约 3.18 mm 厚的膜层，最后喷涂厚约 0.025 mm 铝粉漆，形成可靠的外部防护层。

（2）封套式包装

1）封套式包装的含义　按产品的外形用封套材料（由塑料膜、铝箔和植物纤维布或合成纤维布粘合而成）做成封套，将整个产品套封起来，用拉链或焊接法封口，在封套内使用干燥剂相对湿度在 35%RH 以下，以达到防止产品锈蚀的目的，这种方法称为封套式包装。

这种方法包装简便，易于启封及检查，耐环境性好，可在露天存放。多用于大型部件组合件及成套设备的长期封存，适用于各种金属类型的产品。

2）使用规范　封套式包装工艺的具体使用方法如下：

① 制备封套。将封套材料按产品外形、大小焊接成袋，留封口处不焊。焊缝宽度需达 15～20 mm，以保证焊缝上的气密性。

② 准备产品。产品进行清洁干燥处理，其突出部位或夹角处需用缓冲材料衬垫或包扎；必要时有的部分需涂覆防锈保护并用耐油性材料包装好。

装入必要的文件（如说明书、合格证等），并在封套内观察窗附近装上湿度指示剂。

③ 装封套并封封口。迅速将准备好的制品及干燥剂放入封套，立即拉上拉链或焊接封口，此过程不可超过 20 min，然后在封口布条或拉链两侧涂上 88 号胶液将拉链口封严。

④ 抽真空。产品装入封套后，应在 24 h 内将套内多余的空气挤出或进行抽真空处理，然后充入干燥空气。

⑤ 封严封套。在封套抽真空处用胶黏剂封严，包装内相对湿度由湿度指示剂显示。

（3）刚性容器干燥空气封存

刚性容器干燥空气封存是用铁皮、钢板、铝板或热固性塑料等制成刚性容器，内置干燥剂使相对湿度在 35%以下，来防锈蚀的方法。

使用该方法，开检检查及更换干燥剂均较为方便。

具体使用方法如下：

1）检查容器　保证容器表面洁净、干燥、无变形和破损。

2）产品装入容器　清洁、干燥产品放入容器后，加入适量的干燥剂及必要的文件。

3）封口　可采用完全密封式（用专用的封口进行卷边压封或焊封）或法兰盘封口式（用法兰盘结合容器的封口，衬以密封性良好的材料，并用螺栓坚固）；也可用密封胶带封口。

3　除氧封存

3.1　概述

除氧封存又称吸氧封存，是指在密封包装采用除氧剂和氧指示剂，减少容器内空气中的氧气，以及在储运过程中外界透过容器壁渗透入的氧气与除氧剂发生快速化学反应，使容器内氧气的含量迅速下降到 0.1%以下，以防止产品在储存过程中发生氧化腐蚀的一种防护封存措施。

与充氮封存包装和干燥空气封存相比，除氧封存具有以下突出优越性：

1）操作简单易行　只需在封存包装容器密封前，将适当的除氧剂放入已放置好产品的容器内，然后把容器密封起来即可，操作十分简便。

2）可以完全除去容器内的氧　该封存方法是用除氧剂的还原性与氧发生快速氧化反应以除去容器内的氧气。使包装容器内的氧气含量低于 0.1%或完全去掉，而且可以将海绵状内装物品保持整个储运期完全去氧。

把除氧剂放在包装容器内封存包装，不但可以去除容器内的氧气，而且还能有效吸收储运期间缓慢渗透入包装内的氧气。该方法可以保证内装物在整个储存、运输期间达到存放地完全隔绝流通环境中氧气的目的。

除氧封存目前已成为国际上流行的一种先进的包装方法。适用于种含水量小于 20%的物品，或水分活性值小于 0.75 的各种物品。已广泛应用于各类金属产品的防锈封存包装；而且还可以用于食品、衣物等其他物品的防霉包装，防虫害包装。

3.2　除氧包装材料

除氧包装容器可分为刚性包装容器，如各种透气率为零的金属、玻璃及硬质塑料等制作；软性包装容器，如由各种低透气率的塑－铝、塑－塑等复合薄膜材料制作而成。

除氧包装用的除氧剂材料按来源分主要有经特殊处理过的活性氧化铁压制成型的除氧剂，钯（Pd）或铂（Pt）作催

化剂的氢气化合法，及活性炭催化剂的硫酸钠盐法等三种。

（1）通用型除氧剂

由特殊处理过的活性氧化铁压制而成，现已研制出 100 型、200 型、300 型、500 型及 1000 型等五种规格的除氧剂，型号前的数字代表该规格除氧剂的公称除氧量（mL）。使用时，选用型号数字与公称除氧量相接近的规格的除氧剂。若包装密容积较大时，可以将几种型号规格的除氧剂组合使用，使与公称除氧量相当。通用型除氧剂的规格见表 14.4-7。

除氧剂的主要性能：

1）除氧能力强。

2）除氧速度快而彻底。

3）具有吸收氧和酸性气体的储备能力。

4）对封存环境不增湿。

5）除氧剂封存的物品不畏光。

表 14.4-7　通用型除氧剂的规格及性能

项　目		规　格				
		100 型	200 型	300 型	500 型	1000 型
每包质量/g		3	6	8	13	26
每包除氧量/mL		100	200	300	500	1 000
氧含量降至 0.1%所需天数/d		1～2	1～2	1～2	2～3	2～3
转包时间/h		<3				
使用温湿度条件	温度/℃	2～40				
	相对湿度/%	<95				
适用范围		含水量低于 20%				
安全性（LD_{50}值）		无毒（LD_{50} > 21 500 mg/kg）				

注：转包时间系指折封后就开始吸氧，在 3 h 内要用完，若来不及时，则应再封包。

（2）氢气化合法

氢气化合法是指在包装容器中放入少量的催化剂后密封，如放入少量的钯（Pd）或铂（Pt），在催化剂的作用下，容器内空气的氢和氧反应生成水，即脱氧反应：

$$2H_2 + O_2 \xrightarrow{\text{Pd 或 Pt}} 2H_2O$$

由于这种反应会产生水，因此，在包装容器内需要放入一定量的干燥剂，而且包装容器需用低透湿度的或透湿度为零的、透氧率也低的阻隔层材料来制作，密封性要良好。

（3）用硫酸亚盐法除氧

用硫酸亚盐加氢氧化钙，以活性炭为催化剂来除氧。其化学反应方程是

$$Ca(OH)_2 + NaSO_4 + O_2 \xrightarrow{\text{活性炭}} Na_2SO_4 + H_2O + CaSO_4$$

反应过程也会析出水，因此需在包装容器内放入一定量的干燥剂，并选用透湿度低的阻隔材料制作包装容器。

早先曾利用亚硫酸钠或亚硫酸氢钠还原剂除氧或用葡萄糖氧化酶除氧。近年来，国际市场上使用的除氧剂越来越多，它们复合材料配合，有很大的使用价值，仅日本在 20 世纪 70 年代投入市场的除氧剂就有 7 种。

目前，我国已有 801 和 4H 等除氧剂。801 除氧剂是以还原的铁基化合物为主制成的，有两部分组成：一是用涂塑纸作内包装袋，是封袋除氧剂，不使用时，用复合材料包装好；二是药片状的含氧量指示剂，也用复合材料封装，当使用时，用针在薄膜上刺几个小孔即可。在密封空间内，含氧量<0.1%时，氧指示剂为红色，氧含量>0.5%为蓝色，中间为紫红色。因此，可从氧指示剂的颜色变化来辨别除氧剂是否有效。

3.3　除氧封存包装方法

（1）一般包装方法

1）除氧剂用量的计算　通常按密封包装容器内剩余空气的 1/5 mL 来计算所需要的公称除氧量，并选择通用型除氧剂量。

2）封存包装产品　将待封存产品放置、固定于包装容器内，并进行相应处理，同时放入一些必要的文件（如说明书、合格证等）。

3）放入除氧剂　将除氧剂均匀分散地放置在产品需要干燥的部位或容器内。

4）密封包装　密封容器封口，一般在密封包装后一两天时间内，就能把密封包装容器中的氧几乎全部吸收，实现除氧封存。

（2）氧指示剂的应用

为了了解除氧封存包装容器内空气中氧的浓度，可在除氧包装中放入氧指示剂，利用它可以从不同的颜色显示氧气含量的特点来辨别容器内除氧剂是否有效。氧指示剂的规格性能见表 14.4-8。

表 14.4-8　氧指示剂的规格性能

项　目			参　数
规格	直径/mm		8
	厚度/mm		3.5
	质量/g		0.25
变色性能	变色状况	氧浓度	>0.5%呈蓝色 <0.1%呈红色 0.1%～0.5%呈紫色
	变色时间	氧浓度	降至 0.1%以下，2～3 h 呈红色
	变色可逆性		从无氧转为有氧，5～15 min 后红变蓝
安全性（LD_{50}值）			不少于 3 次，安全、无毒（LD_{50} > 15 800 mg/kg）
使用条件	温度/℃		
	相对湿度/%		30～90



4 环境监控防锈

在设备物资存储过程中，温度、湿度是两个重要的参数，控制这两个参数利于在非应用状态下延长设备的寿命、便捷装备快速开封应用。

湿热是导致腐蚀的重要原因，但并不是导致腐蚀的惟一因素。对于金属材料、机械部件尤其对于其防护涂层，湿热是导致腐蚀的很重大的因素，而对于高新技术装备中的电子器件，湿热并不是惟一的因素，干燥也是导致装备损坏的一大因素。过于干燥（通常认为 20%RH 以下）的环境将导致静电空间放电，这也会使电子设备失效。

同时，现有的防腐手段以涂层、镀膜为主，这些手段对于由于氧化导致的腐蚀有良好的防护效果。但是，对于霉菌等微生物的腐蚀却收效很小，尤其是在不恰当的温湿度环境下，有机物涂层恰好是微生物生长的良好基体，微生物的繁殖可以迅速剥离涂层，并导致多种腐蚀。

4.1 测量与控制仪表的选择

通过对设备储存环境的适时监控，可把储存环境的温湿度控制在一定的条件下，减少装备因表面湿度和湿度的变化而产生的锈蚀。

（1）温湿度测量

对储存环境的温湿度的准确测量是环境监控防锈的前提和基础。

现在的温湿度测量领域中具有以下几种较为流行的相对湿度测量方法：

1）露点测量法　此种测量方式具有较高的准确度，但由于冷镜面由稀有贵金属制成，又有较高加工要求。同时，其制冷控制及结露（结霜）的分辨具有较大难度，价格较高。而且，由于其测量机制为依靠对制冷堆的控制及镜面观测完成湿度的测量，使其具有较大的响应延迟，对于湿度控制不甚理想。但其较高的测量精度使其成为标准传递的工具。目前在这一领域比较突出的是美国 GEI 的光电式冷镜露点仪，芬兰 VAISALA 公司的声表面波式冷镜露点仪，后者在克服拉乌尔现象、盐雾影响等方面有着突出表现。

2）通风干湿表测量法　利用给定 A 值条件下处于相同环境中的干球和湿球的湿度差查算相对湿度值。该种测量方法受环境影响较强，对风速、风向有较高的要求，不能经受风沙、油污等污染，限制了其在控制中的应用。目前实验室等洁净环境的温湿度监测采用这种方法较普遍。

3）电传感器测量法　指利用传感器材料对水吸附，以改变其电特性，包括电阻特性及电容特性，经过电路进行处理，得到标准电信号的测量方法。主要传感器有高分子薄膜电容、高分子膜电阻、金属氧化物、多孔陶瓷等。其特点为信号处理方便，当选用薄膜电容式传感器时，测量范围覆盖全湿程，响应时间短（$\tau = 10 \sim 15$ s，响应至量程 63%，不同传感器具有不同指标），输出信号便于接入二次仪表，低温、高温下仍能准确测量。目前，这种产品最高准确度可达到 ±1.5%RH，且利用数字化技术，便于计算其他几个绝对湿度参数，参与更高要求的控制。基于高分子薄膜的测量湿度，包括绝对湿度的测量是现在各国尤其是欧洲各国采用的测量方案，这种方案现在已经具有一定的成熟产品：瑞士 ROTRONIC，芬兰 VAISALA，意大利 GEFRAN，奥地利 E+E 等产品就是这类产品的代表。目前，国内也有很多厂商投入了力量生产电测量温湿度变送器，可是由于高分子膜技术国内并不成熟，所生产的湿敏电容、湿敏电阻都存在这样那样的缺陷。

另外还有 LiCl 露点法、Al_2O_3 湿度计、库仑湿度计等多种方法，由于其应用具有特殊性，不做逐一介绍。

（2）温湿度控制

温湿度控制是环境监控的最重要的环节，直接关系到防腐蚀的成败。

温湿度控制方法，与其他任何热工参量的控制方法没有本质区别，只是在控制过程中更多考虑温度和湿度的因素。正因为湿度这一参量与温度、压力等多个参数相关，所以控制湿度的前提是控制好控制对象的压力、温度状况。只有控制好这两个参数，才可以谈论湿度控制。这两个参数的控制，国内外的各个测控系统都已经搞得很成熟，不必要再逐一介绍。这里介绍的主要为针对湿度的调节办法。

目前，对于任何参量其调节方法主要有以下几种：位式开关调节、PID 调节、自适应调节、专家系统与智能控制、模糊调节。

相对湿度的控制，尤其是目前针对仓储对湿度控制精度要求不是很高的情况下，位式开关调节与 PID 调节基本能满足仓储的要求。随着调节要求的提高，各种高档次的调节系统应运而生，这些高档次的调节系统意味着更高的投入，在仓储应用中，选择这些调节系统并不是明智之举，因为他们性价比较差。

文中针对适于仓储应用的两种调节方式进行介绍：

1）位式开关调节　根据设定值与测量值的比较得出执行器动作的方法。目前绝大多数的楼宇分户空调系统采用这种方法，在世界范围较为著名的这种控制器的生产厂为美国的 Honeywell 公司，加拿大的 Greystone。为追求更高的性价比，在特定领域中应用最适合该领域应用的产品，他们大部分采用指针调节设定点，没有显示的方案。目前还有些附带液晶显示、键盘调节设定点的控制器问世，但除了美观和直观之外并没有太多优势。国内厂商在这个领域也作了积极探索，在市场上较为成熟的产品是固定调节点的产品。即调节点固定，出厂前设定，不可更改。这种产品适于专用领域使用，并不是为市场设计的通用产品，但是它却有着价格和固定调节点的高准确度等优势，所以还是具有一定市场的。

2）PID 调节　这是传统控制领域最常用的一种调节方式，也称为比例、积分、微分调节系统，这种调节系统是一种高准确度的调节系统，是目前最通用的调节系统。无论现有的 PID 调节系统还是一些更高等级的专家系统、智能控制系统、模糊控制系统，PID 调节及其算法都在其中占有重要位置。这种调节方法通过振荡达到渐近平衡，可以在其达到平衡后有着好的准确度和小的波动度，这是位式开关永远达不到的。目前，由于数字芯片大量引入二次仪表的设计开发中，数字化成为 PID 表的设计走势。而国内有些厂商正因为其数字化程度的提高和联网通信功能的实现，称其数字化产品为智能产品。虽然这种称呼不甚合理，但是也说明了目前二次仪表的发展进程。

衡量一块数字化仪表的性能，应注意数字化仪表的特点，它处理的是离散量，而并非连续量，这是与传统模拟式的调节表有着本质区别的一项重要特征。在这样的情况下，离散量的采样时间或是采样间隔是一项重要指标，它直接影响了系统可靠性。例如：意大利 Gefran 的 600 型控制器，其采样时间为 120 ms，而国内以及日本的表大部分为 500 ms。这决定了每次采样错误概率一致，均为 P 的情况下，前者比后者的可靠性提高了 P/P^4 倍。

记录是控制过程中重要的一项功能。然而由于体积和性价比的限制，目前还没有控制、记录一体仪表，但是计算机的普及却提供另一个优越条件。利用 RS485 或其他现场总线与计算机联网通信，并利用计算机硬盘进行数据存储，利用其丰富的外设扩展能力或刻录光盘或打印纸介硬拷贝进行档案保存。所以通信口功能有否以及通信协议的完备是衡量一块表的另一指标。输出的完备使调节表具备了拖动更多执行



设备的能力，继电器、数字量、模拟量、晶闸管过零触发等都是调节表的输出形式，可是具备所有以上输出形式的表不多。有了多样的输出能为测控系统提供更灵活的执行机构。

4.2　执行机构的选择

控制环境温湿度其首要控制参数应为温度，温度的控制一般为控制电加热、控制供暖通路的热介质流量、控制制冷变频器以及控制制冷回路的旁通阀开度、控制局域蒸发器中制冷剂的流量，达到控制环境温度的目标。这里的执行机构通常采用继电器、接触器、晶闸管、电动执行阀、电磁阀、有时气流量较大条件下还会有气动阀应用。由于目前供暖常采用水暖、汽暖，很少采用电暖，这样，供暖回路中电动阀或电磁阀便有了最大范围的应用。而制冷应用主要为控制压缩机工作使其制冷剂液化后，在蒸发器中汽化达到制冷要求。在这种应用中，利用变频器可以方便控制压缩机工作功率，是理想的执行器。

在控制温度的前提下，再考虑湿度控制是一个科学的步骤。只有这样才能获得平衡稳定的湿度值。

在空调仓储领域中，国内目前多采用位式开关进行湿度的控制，国外的暖通空调行业提出了更高的测量控制精度，可以达成更好的节能目的。这样，各种先进的测量、控制设备进入了仓储应用温湿度控制领域。

湿度的控制离不开加湿与除湿设备，在这里，我们可以先介绍一下加湿与除湿设备。

加湿目前多采用工业加湿机，也有采用高压水流通过雾化喷头，直接喷射水雾加湿的办法。考虑到加湿的均匀与环境湿度的波动度尽可能少，采用工业加湿器更为科学。目前的工业加湿器主要有离心式工业加湿器、膜式加湿器。无论何种加湿器，其原理无非是制造饱和水汽，通过快速循环，使饱和水汽与干空气混合，达到目标湿度。

加湿是比较方便实现的步骤，除湿却不简单。而且，大多数环境是要求湿度不大于某一设定值。这样除湿是关键的湿度控制环节。

目前较多采用的除湿方法有以下几种：低温除湿、压力除湿、过滤吸附除湿。

前两种方法是利用人为制造饱和，然后恢复到常温常压下制造干燥气体。其原理可以从饱和水气分压只与温度相关这一原理人手理解。改变温度可以改变饱和水气分压值，降温过程中，原湿空气中超过当前饱和水气分压的水分子会结露（霜）而成为液态、固态水脱离现有空气，使空气中水分子数变少。

根据相对湿度的定义：

$$H = e/e_w \times 100\%$$

式中　H——相对湿度；

e——当前水气压；

e_w——饱和水气压。

而且，根据道尔顿定律，水的饱和水气压只和温度相关，这样，无论是通过改变温度，使饱和水气分压值得到改变，还是维持饱和水气分压值，改变总压力值，并通过气体膨胀再次达到标准大气压，以降低水气分压值，均可在气体恢复常温常压（1 标准大气压，25℃ ± 2℃）下使空气中的水气分压值达到目标值。这就是低温除湿和压力除湿的原理。

然而，这两种除湿方式有能耗高、噪声大、压力设备的制备难度大、制冷剂的大气层污染等问题，这就决定不是要求直接进行高精度湿度发生（例如，奥地利 E + E 公司的双压法湿度发生器最佳区域的发生精度可达到 0.3%，我国和美国等多数国家的湿度国家标准均采用双温双压法湿度发生器）的情况下，一般采用过滤吸附除湿。目前的过滤吸附除湿采用的滤芯材料为分子筛或高分子滤膜。依据目前的技术水平，在有一定压力的辅助情况下，可以制备 - 60℃常压露点的干燥气体，这样的气体足够在绝大部分装备存储中应用。在航天飞机的一些器材，例如感光材料的储存中，由于其对气体的干燥程度要求更高，这样低温除湿和压力除湿以及过滤吸附方法就需要组合采用。

4.3　温湿度控制系统

温湿度控制系统可以按照一般过程控制系统的构成来构成。测量系统决定了控制的准确度，加除湿设备是系统安全性、可靠性的决定条件。系统能否安全可靠工作，准确达到器材存储的环境要求就有以上所有条件综合决定。控制系统简图如图 14.4-1 所示：

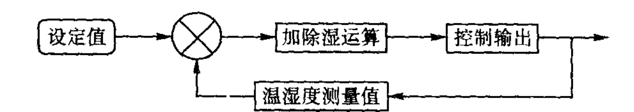


图 14.4-1　温湿度控制系统简图

图中，设定值、运算由控制表完成，温湿度测量值的采集由温湿度变送器完成，控制输出事实上由控制表和加除湿设备共同完成。

根据以上简图，可以完成最初步的温湿度系统的构成。需要提醒读者的是，真实系统的构成绝非如此简单。温湿度传感器的准确测量均有一定的风速限制，这要求风速测量与控制必须具有，以保证温湿度测量的准确和传感器的不损坏。同时，有害气体的测量和排除也是构成系统的一个重要因素。虽然这不是本文讨论的重点，但笔者有理由提醒读者有害气体不仅会危害由金等不易氧化的贵金属制造的传感器，还会给需保障的器材带来更大危害。目前，国内这方面的测量研究有进行，却没有很好的在线测量方案，相信在未来几年内，随着需求的增多，这项技术会有突破性进展。

仅仅有了好的测量、控制、执行设备只是系统构成的一小部分。设备的合理安装，尤其是测量设备的合理安装是系统准确构架的重要技术保障。在安装执行机构时，系统的设计者和施工方应注意：加除湿机的进、出风口利于空气流通；所有功率设备的散热问题等一系列问题。控制机构则要注意数据传输的过程中电磁兼容问题，人机工程考虑以及对参数误改的保护等一系列问题。

测量设备的安装是所有问题中考虑因素最多的：

1）根据控制精度、仓库形状、体积、执行设备的出风量、风速综合考虑安装位置、密度。

2）传感器的安装要处于发热的电路下方，避免电路自热引起温度、湿度测量值的偏差（原因可参照关于低温除湿的原理介绍）。

3）变送器的安装避开采暖、冷气出口、直接日照、门窗对面等可以造成环境骤然冷热变化的位置，依照该行业的术语即避开冷桥和热桥。

4）变送器安装避开出风口直吹等可造成气流紊乱的位置。

5）变送器安装应在被保护设备的相同水平高度上。

正确选择、安装、调试系统的完成，并按照各类不同设备的存储条件给出相适应的设定值，这样才可以认为系统构成完成，系统运行后的记录是必不可少的，由于总线通信和计算机性能的提高，联网通讯记录越来越多被采用，这里提醒读者的是，这种记录或其他老式的性价比不高的纸式记录可任选但不可少。

编写：黄琪（装甲兵工程学院）
黄琨（装甲兵工程学院）



参 考 文 献

1 徐滨士等．表面工程的理论与技术．北京：国防工业出版社，1999

2 徐滨士等．表面工程与维修．北京：机械工业出版社，1996

3 李金桂等．现代表面工程设计手册．北京：国防工业出版社，2000

4 宣兆龙，易建政．金属防腐蚀涂料的研究进展．化工设备与防腐蚀，1999（2）：48～50

5 王泳厚．实用涂料防腐蚀手册．北京：冶金工业出版社，1994

6 梁志杰．粘接粘涂技术在设备维修领域中的应用．中国胶粘剂，1997（5）：12～15

7 李光亮．有机硅高分子化学．北京：科学出版社，1998

8 Stein J，et al．J. of Applied Polymer Science，1993，47：667～675

9 S. C. Kim，L. H. Sperling．IPNs Around the World，John Wiley&Sons Ltd．England，1997

10 杜作栋．有机硅化学．北京：高等教育出版社，1990

11 田军．端羟基聚二甲基硅氧烷/蓖麻油改性聚氨酯嵌段共聚物的研究．高分子材料科学与工程，1998，14（6）：38

12 张淑玲．有机硅/醇酸嵌段共聚物清漆，材料保护，1995，28（1）：36

13 李可彬．聚硅氧烷改性醇酸树脂的研究．合成树脂及塑料，1992，9（3）：22～25

14 鲁照玲．环氧改性有机硅树脂的合成．涂料工业，1999（4）：1

15 赵峰．聚硅氧烷改性环氧树脂．热固性树脂，1999（1）：27

16 Zhu Rizing，Surface Science and Engineering．Beijing：International Acedemic Publishers，1995

17 何培信，张巧莲．改善高聚物多组分体系相容性的途径．合成树脂及塑料，1992，9（4）：47

18 章基凯．有机硅材料．北京：中国物资出版社，1999

19 薛东星，冯雨文．一种实用的改性有机硅树脂的合成及其在涂料方面的应用．有机硅材料及应用，1990（4）：18～19

20 黄月文．有机硅在涂料工业中的应用．涂料工业，2000（1）：35～38

21 史林启．新型含有机硅二元多嵌段共聚物的研究．高分子学报，1997（6）：641

22 姚占海．含有机硅三元嵌段共聚物及其共混物的形态结构与性能．高分子材料科学与工程，1997，13（4）：99

23 武利民．涂料技术基础．北京：化学工业出版社，1999

24 洪啸吟．涂料化学．北京：科学出版社，1997

25 李国来，张慰盛．重防腐涂料．北京：化学工业出版社，2000

26 任露泉．颗粒增强超高分子量聚乙烯基复合材料磨粒磨损的特性与机理．摩擦学学报，1993，13（4）：317～327

27 乔玉林．几种减摩剂对含硫磷添加剂复配体系之减摩性能的影响．机械科学与技术，1997，11

28 张招柱．几种金属氧化物填充聚四氟乙烯复合材料摩擦磨损性能．摩擦学学报，1997，17（1）：45～52

29 汪萍．聚四氟乙烯粘接技术的研究．粘接，2001，22（3）：31～33

30 钱逢麟．涂料助剂品种与性能手册．北京：化学工业出版社，1990

31 黄志杰等．纳米 SiO_{2-x} 抗老化性研究及其应用．全国第二届纳米材料和技术应用会议论文集．北京：中国材料研究学会出版部，2001，E35～38

32 任友直等．涂料工业用原材料技术标准手册．第二版．北京：化学工业出版社，1994

33 涂料与颜料标准汇编．北京：中国标准出版社，1997

34 曹钰．新型可剥离防腐封存薄膜的研究：［硕士论文］．北京：装甲兵工程学院材料系，2002

35 荆煦瑛．红外光谱使用指南．天津：科学技术出版社，1992

36 陈庆昌．活性聚氨酯单体改性环氧－有机硅树脂性能的研究．化学与粘合，2001（4）：149～152

37 刘波．硅酸酯胺解反应机理的研究．化学通报，1990（4）：11～16

38 中国腐蚀与防护学会主编．腐蚀试验方法与防腐蚀检测技术．北京：化学工业出版社，1996

39 李国英．表面工程手册．北京：机械工业出版社．1997

40 徐自芬，郑百哲．中国包装工程手册．北京：机械林业出版社，1996

41 金国斌．现代包装技术．上海大学出版社，2002



第 15 篇

表面工程技术设计

主 编 徐滨士 朱绍华
编 写 朱绍华 徐滨士
审 稿 中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会





第1章 概 述

随着科技的进步，一些传统的表面技术不断得到完善和发展，并以崭新的面貌在生产中发挥重要作用；一批先进表面新技术相继推出，并在工业应用中取得重大效益；特别是将两种或多种表面技术加以复合，或在某种表面技术的基础上制造复合材料表层或复合改性层的复合表面技术（也称为第二代表面技术）的出现，通过最佳协同效应使工件材料的表面体系在技术指标、可靠性、寿命、质量和经济性等方面获得最佳的效果，解决了一系列工业关键技术和高新技术发展中特殊的技术问题。

表面层对产品来讲虽然是个局部，但它在很大程度上决定着产品的质量、性能和寿命。只有将表面和产品（或工程）作为一个整体，从系统上统一布局、统一设计，才能取得尽可能理想的结果。为了更有效地发挥表面工程技术的应用效果，必须作好表面工程技术设计。即根据零件（产品）的服役条件和表面性能要求，综合运用失效分析和表面工程技术方面的研究成果，正确进行零件（产品）的表面体系设计，在种类繁多的表面工程技术中选择最适宜的表面技术，并进行正确的工艺设计、科学的施工和严格的质量控制。表面工程技术设计的内容包括：

1）表面层体系设计　根据服役环境和功能要求设计表面层结构、涂层类型、成分构成及相关性能指标。

2）表面层工艺设计　根据表面层体系要求，选择最适宜的表面技术，并设计工艺路线及工艺规程。

3）表面技术材料选择与设计　根据表面层体系要求，选择和设计不同表面技术所用原材料。

4）表面工程装备选择与设计　施工厂房、场地、工艺装置（固定装备及活动表面工程车等）等选择与设计。

5）表面工程质量控制　拟定施工过程质量控制体系，选择和设计表面层质量的检测方法和检验标准。

6）表面工程经济技术分析　计算各种技术经济指标，对所选表面技术及施工工程进行技术经济性评价。

进行表面工程技术设计，对零部件、产品实施涂敷和改性的目的，主要有以下几个方面：

1）提高零件的耐磨减摩性能　调整相对运动表面的摩擦系数、减少磨损和表面损伤，提高零件耐疲劳等力学性能，提高运行可靠性，延长使用寿命。

2）提高零件的耐蚀性能　适应服役环境的要求，耐各种介质的腐蚀，延长零件、产品的使用寿命。

3）赋予表面其他性能　如赋予表面某些电学、光学、磁学性能，及耐特殊介质、催化、防辐射、改善润湿、改善钎焊等性能。

4）美化表面　美化装饰表面，提高艺术效果。

为了作好表面工程技术设计，必须对所要处理的工件和拟采用的表面技术有深刻的了解。这方面包括：

1）掌握工件的特点和要求　工件的技术要求和特点：尺寸形状、材料、热处理状态、表面成分、组织、硬度、加工精度、相对位置精度和表面粗糙度等要求；是否是薄壁、细长等易变形件，对受热的适应程度如何？

零件的工作条件：载荷性质和大小、相对运动速度、润滑条件、工作温度、压力、湿度、介质情况等。

零件的失效情况：失效形式，损坏部位、程度及范围，如磨损量大小，磨蚀面积、深度，裂纹形式及尺寸，断裂性质及断口形貌，腐蚀部位、尺寸、形貌、表面层状态及腐蚀产物等。由于表面技术既可用于机器设备零件和材料的制造，也可用于零件的修复，深入分析零件的失效情况，对于修复件的修复和强化显得尤为重要。

零件的制造（或修复）工艺过程：当表面技术的使用只是作为零件制造（或修复）工艺流程中的一个或一组工序时，要明确它在其中所处的位置，与前后工序衔接的要求，及应采用的工艺措施。

2）熟悉不同表面技术的原理、工艺及运用特性　对于各种表面技术，尤其是常用的表面技术，要熟知其原理，工艺过程，采用的材料及所获得的覆层性能（包括耐磨、耐蚀、耐高温、抗疲劳等使用性能及硬度、应力状态、孔隙率、涂层缺陷等），与基体的结合形式及结合强度，对基体的热影响程度，覆层的厚度范围、对前后处理（加工）的要求与影响等。

1　表面技术设计与选择的一般原则

尽管表面技术的种类很多，特点各异，但使用某些不同表面技术却能达到同一目的。如为了在普通材料轴颈上获得具有较高耐磨性的表面，可以采用槽镀、电刷镀、热喷涂、真空镀膜、表面热处理等方法制备耐磨涂层或改性层来实现；使常用钢结构表面耐大气腐蚀可用涂装、电镀、热浸镀、热喷涂某些耐蚀涂层来实现。对于具体的工件，如何在多种可用的表面技术中选择一种或加以复合的几种对工件表面进行处理，以充分发挥该技术的长处，并满足工件的要求，获得最佳的技术经济效果，这是设计者最先碰到的十分重要的问题。在选择表面技术时，应遵循下述一般原则。

1.1　适应性原则

这里主要指的是工艺适应性，即考查使用某一表面技术能否适应（满足）工件的各种要求。

1）涂敷（改性）工艺和覆层与工件应有良好的适应性　这种适应性主要有：

涂层与工件材料、线膨胀系数、热处理状态等物理、化学性能应有良好的匹配性和适应性；

涂层与基材要有足够的结合力，不起皱、不鼓泡、不剥落，不加速相互间的腐蚀和磨损。在不同表面技术中，离子注入层和表面合金元素扩渗层没有明显界面；各种堆焊层、熔接层、激光熔覆和激光合金化涂层、电火花强化层具有较高的结合强度；热喷涂层和黏结涂层的结合强度相对较低（如粉末火焰喷涂层与金属基体的结合强度一般为10～20 MPa）；电镀层的结合强度要高于热喷涂层。

由于不同表面技术获得的涂层（或改性层）厚度差别很大（见图15.1-1），因而要考虑厚度对工件的适应性。目前离子注入层的厚度仅能达到0.2 μm，注入得更深还有困难，热喷涂层一般在0.2～1.2 mm，太薄则难以达到，而堆焊层通常在2～5 mm，过薄也不易实现。涂层厚度不仅影响其使用寿命，还影响着结合力及基体和涂层的性能。离子注入虽然能显著改善表面的耐磨、耐蚀等性能，但在应用中往往嫌其厚度不足；一些重防腐表面多要求具有一定厚度，单一电镀层常显得不够；对于修复件还要考虑恢复到所要求的尺寸的可能性。单独使用薄膜技术一般难以满足恢复尺寸的要求。

选用的表面技术对工件尺寸、性能等影响应不超过允许范围。采用一些高温工艺，如堆焊、熔接（1 000℃左右）、CVD（800～1 200℃）等，会因为受热过高引起工件变形（对

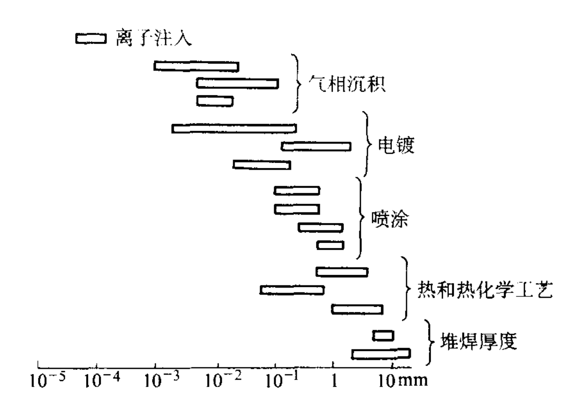


图 15.1-1 不同表面技术制备的涂层厚度范围

于细长件和薄壁件尤其明显）、基体组织或热处理性能改变；一些电镀工艺会降低材料的疲劳性能或产生氢脆性，镀镉需防止产生镉脆；

此外，还要考虑工艺实施的可行性，如工件过大，设备是否容得下；与镀膜相关的前后处理工序实施的可能性等。

2）覆层（改性层）的性能应满足工件运行条件和服役环境的要求 除涂层的结合性能外，其他力学性能、化学性能、电学、磁学等性能也必须满足工件要求。如目前常用电刷镀层的硬度一般不超过60HRC，要求表面有更高的硬度和耐磨性则需改进工艺（如用复合电刷镀），或采用其他表面技术（如用热喷涂或熔接）；热喷涂层一般不适宜在较高接触应力下使用（如与滚珠、滚柱直接接触的轴颈表面），而很多表面热处理层、表面化学热处理层及合金化熔覆层适宜在高接触应力下工作；由于单一表面技术的局限性，对于要求在高耐磨、高耐蚀及高温等条件下工作的表面或具有高综合性能的表面，往往设计或选择适宜的复合表面技术。如在海水全浸或海水飞溅条件下的钢结构表面，采用喷铝+封闭+涂装的方法进行保护可获得十年以上的寿命；人造卫星天线驱动系统、星箭分离机构等多种摩擦表面宜采用含 MoS_2 的粘结固体润滑膜在宇宙环境中实施自润滑。这方面的实例在本篇的“复合表面技术的设计与选择”中将有很多介绍。

不同涂层的致密程度也有较大差别，如粉末火焰喷涂层的孔隙率约为5%~20%。因其具有储油性，可用作一般油润滑摩擦面，但用作要求致密度高的场合必须作后续处理。

在掌握被处理工件的各项要求、深入分析不同表面技术对工件的适应性之后，便可在对比中选出满足要求的几种表面工程技术，并依照下述原则做进一步筛选。

1.2 耐久性原则

零件的耐久性是指其使用寿命。由于运用表面技术是为了对零件的失效进行有针对性的防护，因而采用表面工程技术“强化”（含涂敷、处理和改性）过的零件，其使用寿命应比未经强化的要高。零件的使用寿命随其使用目的的不同有着不同的度量方法。除断裂、变形等零件本体失效外，因磨损、疲劳、腐蚀、高温氧化等表面失效而导致的寿命终结也各有其本身的评价和度量方法。对于因磨损失效的机器零件，常用相对耐磨性来评价表面技术的使用效果，即对比其耐久性；对于因腐蚀失效的零件，常用其在使用环境下的腐蚀速率来比较其耐久性；而对于因高温氧化失效的零件，则常用高温氧化速率来度量其耐高温氧化性能。有关这些表面性能的度量与评价方法，可参考相关章节和专门资料。

设备及其零部件的使用寿命可通过各种试验（模拟试验、加速试验、台架试验、装机试验等）、分析计算、经验类比、计算机求解等方法得出。寿命评估是目前很受重视的一个研究方向。在不同环境下经表面强化的零件的使用寿命，其有关资料还很缺乏，有待进一步丰富和完善。在选择表面工程技术时，力求使零件获得高的耐久性是一个重要原则。

1.3 经济性原则

在满足工件的技术要求等条件下，还要重视分析拟采用的表面技术的技术经济性。分析技术经济性时要综合考虑表面涂敷或改性处理成本和采用表面技术所产生的经济效益与环境效益等因素。从成本上看，应尽可能选用成本低且使用寿命长的表面技术，通常应满足

$$C_T \leqslant KC_H \tag{15.1-1}$$

式中，C_T 为经表面强化的零件的成本；C_H 为未经表面强化的零件成本；K 为耐久性系数，或寿命比。$K=T_T/T_H$，为采用表面技术强化零件的使用寿命 T_T 与未强化零件使用寿命 T_H 的比值。上式亦可写为

$$C_T/C_H \leqslant T_T/T_H \tag{15.1-2}$$

C_T/C_H 越小，T_T/T_H 越大，则该表面工程技术的技术经济性越好。

表面涂敷或改性处理的总成本费用包括人工费、材料费、动力费、设备（设施）折旧和维修费、运输与管理等费用。表面技术用于大批量零件制造时，在满足工件使用性能要求的前提下，应尽可能选用价格较低的材料，并采用自动化或半自动化工艺来提高生产率，即使是一次投资较大，在总体上看，经济性通常是好的。对同一零件不同部位所用的表面强化方法应尽可能少，以减少零件的周转，缩短工艺流程，降低成本。

采用表面技术所产生的效益，除考虑延长零件的使用寿命外，还要考虑对提高工程与产品性能、减少故障与维护，以及所产生的资源环境效益等因素。对于航空航天设备和武器装备的零部件，常要求高可靠性和安全性，为此多选用成本较高的高新表面技术与高性能材料；对于失效零件的修复与表面强化，一般考虑的是其成本要低与寿命比要高，但当没有备件而造成较大停工损失时，即使其成本较高，在经济上也是合理的。

按照绿色设计与绿色制造的要求，在对工件实施表面处理时，要减少材料、能源的消耗与对环境的污染；在工件投入使用后，要避免对环境和人员产生不利影响；要考虑零部件的可再制造性，在材料和工艺上为其多次修复与表面强化创造条件，当其报废时，要便于回收和进行资源化处理。

总之，要针对企业的设备、人员、技术水平等具体情况，综合考虑以上原则，选择与设计最适宜的表面工程技术，力求得到最佳的技术经济效果。

2 表面强化工艺规程的编制

对于零件的表面强化，在按照上述原则选择与设计好所用表面技术与覆层（改性层）材料之后，应进一步进行具体工艺设计，编制出其工艺规程。零件表面强化工艺规程同零件制造（冷、热加工）工艺规程相似，是生产施工的指令性技术文件，是进行生产准备和物资保障的依据。

表面强化工艺规程的内容一般包括：零件名称，零件图号，零件材料及硬度，每台设备基数，零件强化部位指示图及有关说明；表面强化的工序和工步，每一工步的操作要涉及应达到的技术要求，操作规范，所用的设备、工具、夹具、量具；检查内容等。表面强化工艺规程目前尚无统一的格式规定，一些专门从事表面工程技术的企业（如电镀厂、表面技术中心）多制定了自己的工艺规程格式和填写内容；多数机器制造厂把各种表面处理、电镀、转化膜处理等作为一个或若干工序纳入零件制造工艺规程之内；而一些修理单



位，多把运用表面技术进行的零件修复过程，写入零件修理工艺规程之中。尽管存在着上述情况，但在不同形式的工艺规程中所反映的内容是基本一致的。其要求主要是能正确、方便地指导工件表面强化全过程的实施。

表面强化工艺规程编制的依据是：零件图、零件工作条件和技术要求，下达任务者制定的技术文件和补充要求，工艺试验总结、有关单位的实验研究成果和生产经验，生产纲领，本单位的设备状况和技术水平等。

表面强化工艺规程编制的步骤和方法如下。

1）了解情况，收集资料。分析图样，熟悉零件的材料、技术要求，热处理和表面性能要求；了解零件在设备中所处地位和工作条件。对于修理件，还要了解零件的损伤（失效）部位、性质（磨损、腐蚀、划伤等）、程度（磨损情况及磨损量、腐蚀面积及深度、划伤或裂纹的深度及长度、变形量等）。了解本单位的技术水平、设备情况和生产（修复）能力。

2）拟定工艺过程。按上述原则和零件要求选择表面强化（修复）方法。安排工艺顺序，提出各工步的技术要求、工艺规范，提出所用设备及工艺装置等。

在工艺安排上，要处理好表面强化工序与前后处理工序的关系。如镀铬一般要安排镀前磨削和镀后磨削；热喷涂一般要安排喷前粗化和喷后加工（必要时加封孔处理）；易产生变形和内应力的工序应进行必要的矫正和去应力处理；半精加工后安排表面淬火等热处理不仅容易满足零件表面性能的要求，而且处理后引起的表面缺陷和变形可通过随后的精加工工序予以消除；真空镀膜和离子注入常作为零件的最后工序；对表面粗糙度值很小的表面（$R_a<0.2\ \mu m$），强化后要安排专门的光整加工；对于修理的零件，首先要找好基准（利用未损坏的制造基准，或修整有损伤的制造基准，或重新加工基准），保证“基准先行”，而后再安排表面修复（强化）和加工工序。

对于所有表面涂敷工艺，要获得与基体材料良好结合的涂层，必须彻底清洁零件表面，彻底清除表面上的油膜、污物、氧化层和锈迹，露出新鲜基体，对于修复件还要考虑去除疲劳表层。

关于涂覆层和改性层的结构设计，在以上章节的表面工程技术中都分别有所提及。设计时，要特别注意涂层与基体的材料匹配问题。当涂层与基材属于异种材料，润湿性差，热膨胀系数等性能差异很大时，应考虑安排底层或过渡层，如电刷镀用特殊镍层打底，热喷涂用镍包铝或铝包镍打底等。必要时可使用梯度涂层，如在中碳钢上喷涂并重熔 Al_2O_3 热障涂层，采用 Al_2O_3/Fe 的含量比由5%至100%逐渐增加的梯度涂层，涂层的结合强度可提高数倍。对于零件修复等要求涂层较厚，应采用工艺上适宜的厚度分层叠加，如采用多层次的堆焊、喷熔、喷涂、刷镀，也可采用不同材料涂层叠加，如在综合性能较好的中间层上涂敷高硬度的耐磨工作层，必要时外表面再涂敷一层减摩层。至于采用复合材料和复合表面技术，可参考本篇第3章中的有关例子，无把握时应先进行工艺试验。

对于表面强化的各工序，应细致安排每一工步的内容。编排中要充分吸收已有的经验，参考有关资料。必要时安排有关的试验，通过试验分析修改和完善工艺内容。

3）填写工艺规程卡片。工艺规程有工艺过程卡片、工序卡片等形式。图15.1-2和图15.1-3为某部颁发的维修改革零（部）件表面强化工艺规程中摘录出的压缩轮盘修理工艺过程卡片和喷涂工序卡片。

图15.1-4为涂装工艺过程卡片的一种表格形式。

开发电子计算机软件，不仅可以自动进行表面工程技术的选择，生成各种工艺文件，而且可以高速高质量地完成表面工程技术设计中更加广泛的工作。

零件修理工艺过程卡片		产品代号	零(部)件名称	零(部)件代号
		WZ120	压缩轮盘	07.026—1B
（图：2）	修理缺陷： 2—表面磨出沟槽或划伤	零件材料	45	
		每车基数	1	
		组件名称	主离合器	
		组件代号	07.00—2A	
		工时定额（分） 基本工时		
		工时定额（分） 准备工时		

工序号	工序内容	缺陷号	设备 名称	设备 型号	工装 夹具	工装 刀具	工装 量具	工装 辅具
1	喷前车孔	2	车床	CA6140B	三爪卡盘	普通内孔车刀	游标卡尺 300×0.02	
2	热喷涂	2	热喷涂设备					
3	喷后车孔	2	车床	CA6140B	三爪卡盘	YD05 内孔车刀	游标卡尺 300×0.02	
4	磨削内孔	2	内圆磨床	M250A	四爪卡盘	强力磨砂轮 125×13×20	内径百分表 160~250	砂轮轴接头 ZLZ9001
5	涂漆							
6	检验						内径百分表 160~250	

										编制			共　张
										审查			
										审定			第　张
更改标记	处数	文件号	签字	日期	更改标记	处数	文件号	签字	日期	制表			

图15.1-2　压缩轮盘修理工艺过程卡片

喷涂工序卡片	产品代号	零（部）件名称	零（部）件代号	零件材料	工序号	工序名称
	WZ120	压缩轮盘	07.026—1B	45	2b	喷涂

2

待修复缺陷：2—表面磨出沟槽或划伤			修复工艺方法：等离子喷涂	
材料消耗定额	材料牌号	耗量/kg	设备名称	等离子喷涂设备
	Ni04	0.15	工种	喷涂工
	F502	0.01	工时定额 基本工时/min	
			辅助工时/min	

缺陷号	工步号	工步内容	使用工装	使用机具	技术要求	工艺要求
2	1	检查零件清洗质量			零件各部位都不得有任何油迹	
	2	喷砂	喷砂箱	喷砂枪	工件喷砂表面灰暗、无局部亮点	
	3	预热			预热温度为100℃左右	可以使用火焰预热或炉内预热
	4	喷涂			1. 保护非喷涂部位 2. 先喷涂底粉：F502，然后喷涂工作层粉：NiO_4 3. 喷后尺寸（工件在热态下测量）缺陷2：ϕ194.5	见下表

主气流量/(m^3/h)	送粉气流量/(m^3/h)	电功率/kW	送粉量/(g/min)	喷涂距离/mm	工作温度/℃
1.9～2.1	0.6～0.8	20～24	18～22	100～150	≤300
全部喷涂过程都应按喷涂工艺指导书进行，上述参数可以在指导书允许的范围内波动					

										编制			共 张
										审查			第 张
更改标记	处数	文件号	签字	日期	更改标记	处数	文件号	签字	日期	审定			页

图 15.1-3 压缩轮盘喷涂工序卡片

序号	零部件或代表件名称	外形尺寸（长×宽×高）/mm	质量/kg		油漆面积/m^2		零件数量		工序名称	设备型号及规格	工具及夹具	涂料			工艺规范				劳动量			备注
			单件	组件	单件	组件	单台	组件数				名称	颜色	耗量/(g/m^2)	溶液成分	含量/(g/L)	电压/V	温度/℃	时间/min	台时/min	工时/min	

图 15.1-4 涂装工艺过程卡片

编写：徐滨士（装甲兵工程学院）
朱绍华（装甲兵工程学院）



第 2 章　表面覆层技术的设计与选择

1　堆焊技术的设计与选择

1.1　堆焊方法的选择原则

金属堆焊具有覆层结合强度高、耐冲击性好、合金种类多、厚度大，对工件尺寸和形状限制小，所用的设备较简单以及基体热输入大等特点。堆焊的方法较多，选择具体堆焊方法时应综合考虑以下因素。

1）堆焊层的性能应满足使用条件的要求　不同使用条件对堆焊层性能的要求有较大差别。堆焊层的性能受其成分和金相组织的支配。堆焊层的成分主要是由堆焊材料决定的，但其变化会受到由不同堆焊方法决定的母材稀释程度的影响。氧乙炔焰堆焊时的增碳，电弧堆焊时元素的烧损等也影响着堆焊层的成分。不同堆焊方法因堆焊层凝固速度的差异会产生不同的金相组织，这又直接影响着覆层的性能。

各种自动化堆焊与焊条电弧堆焊相比，其堆焊层质量及均匀、稳定性要好。当对堆焊层质量要求严格时，应采用自动堆焊方法。对于耐腐蚀的堆焊层必须保证覆层完整无缺陷，因为哪怕是微小裂纹、针眼孔和夹渣都可能产生局部腐蚀而引起灾难性的破坏。还必须严格控制稀释率，因为成分的变化对耐蚀性的影响也很大，所以常用带极埋弧堆焊和改进型熔化极气体保护电弧堆焊。相反，挖土机铲斗等工件的堆焊，只要求耐磨，对微小缺陷及稀释率的限制并不严格，因而可采用现场焊条电弧堆焊。

2）堆焊材料形状的影响　堆焊方法要和选定的堆焊材料的形状相适应。受加工性能的限制，实心焊丝限于拉拔性能好的材料，其广泛用于各种自动、半自动堆焊；许多堆焊合金能廉价地制成粉、粒状，除了能作管状焊丝的填充料外，还能用作粉末氧乙炔焰堆焊和粉末等离子弧堆焊；管状焊丝（带）能使许多高合金的脆性堆焊材料实现各种形式的自动或半自动堆焊；很多堆焊合金较容易快速、小批量地制成堆焊焊条，用于焊条电弧堆焊。有些只能以铸棒形式使用的材料主要用于氧乙炔焰堆焊、等离子弧堆焊和钨极氩弧堆焊。

3）稀释率、熔敷速度和堆焊厚度的影响　不同堆焊方法的稀释率差别很大，其中氧乙炔焰堆焊的稀释率最低，可低至 1%，而单丝埋弧焊的稀释率可高达 60%。可允许的稀释率取决于使用要求，一般应控制在 20% 以内。理想的堆焊方法应是在允许的稀释率限度内具有最高的熔敷速度。焊条电弧堆焊与自动或半自动堆焊比较，不仅熔敷速度低，而且熔敷效率也低得多。最小堆焊厚度是指某种堆焊方法所能堆焊出的符合要求的最薄覆层的尺寸，据介绍，粉末氧乙炔焰堆焊和粉末等离子弧堆焊最小堆焊厚度可低到 0.2 mm。几种堆焊方法的稀释率、熔敷速度和最小堆焊厚度如表 15.2-1 所示。

表 15.2-1　几种堆焊方法的稀释率、熔敷速度和最小堆焊厚度

堆焊方法		稀释率①/%	熔敷速度/$kg \cdot h^{-1}$	最小堆焊厚度/mm	熔敷效率/%
氧乙炔焰堆焊	手工送丝	1～10	0.5～1.8	0.8	100
	自动送丝	1～10	0.5～6.8	0.8	100
	手工送粉	1～10	0.5～1.8	0.8	85～95
焊条电弧堆焊		10～20	0.5～5.4	3.2	65
钨极氩弧堆焊		10～20	0.5～4.5	2.4	98～100
熔化极气体保护电弧堆焊 其中：自保护电弧堆焊		10～40 15～40	0.9～5.4 2.3～11.3	3.2 3.2	90～95 80～85
埋弧堆焊	单丝	30～60	4.5～11.3	3.2	95
	多丝	15～25	11.3～27.2	4.8	95
	串联电弧	10～25	11.3～15.9	4.8	95
	单带极	10～20	12～36	3.0	95
	多带极	8～15	22～68	4.0	95
等离子弧堆焊	自动送粉	5～15②	0.5～6.8	0.8	85～95
	手工送丝	5～15	0.5～3.6	2.4	98～100
	自动送丝	5～15	0.5～3.6	2.4	98～100
	双热丝	5～15②	13～27	2.4	98～100
电渣堆焊		10～14	15～75	15	95～100

① 指单层堆焊结果，但该资料所列焊条电弧堆焊稀释率偏低，通常为 30%～50%。

② 钢基材上堆焊铜及铜合金可低到 2%。

4）堆焊件的结构、冶金特点和受热情况　堆焊件的大小、形状、批量以及受热后的组织、形状变化等因素对堆焊方法的选择有重要影响。容易堆焊的小工件，一般堆焊方法都能用。但如果要求堆焊层薄、部位准确，则应采用氧乙炔焰堆焊或钨极氩弧堆焊。对于难以运输和翻转的大型工件宜采用焊条电弧堆焊或半自动堆焊。但被堆焊的工件批量大时，为提高生产率，应选用自动化高的堆焊方法，如埋弧自动堆焊、熔化极气体保护堆焊及电渣堆焊等方法。

不同堆焊方法传给工件的热量差别很大。对于恢复工件尺寸用的堆焊，必须认真考虑工件受热后造成的组织、性能



变化及产生的变形，尤其是对于细长件、薄壁件及要求保持原来热处理及临近部位表面处理性能严格的工件。相比之下，采用合适冷却方法的振动电弧堆焊工件受热小，变形小，焊条电弧堆焊也易于控制对工件的热输入量。

5）经济性　堆焊的成本包括堆焊材料、设备、人工费用和运输费用等部分。堆焊材料的价格取决于原料价格和其成形价格。在钴基、镍基和碳化钨等材料中，原料价格占主要成分，而在铁基材料中其成形价格是决定价格的主要因素。一般来说，管状材料最便宜，冷拔焊丝最贵，特别是小批量定制时更明显。铸棒和粉粒状的价格介于两者之间，而粉粒状比铸棒更廉价，但粉粒堆焊材料的熔敷效率低得多。堆焊设备费取决于堆焊件的批量，批量大时设计自动化的专用设备更合算。人工费决定于技工的技术水平、堆焊方法的熔敷速度，也包括焊前清理、预热和焊后缓冷等费用。

表15.2-2给出了常用堆焊方法的主要运用特性，可供选择堆焊方法时参考。

表15.2-2　常用堆焊方法的主要运用特点

序号	堆焊方法		特　点
1	焊条电弧堆焊		应用广泛。设备简单通用、机动灵活、易购制特种焊材。缺点是生产效率低、劳动条件差、稀释率较高、易产生操作失误。主要工艺特点： 1）采用小电流　（偏小10%～15%，以降低稀释率），快速焊，小摆动，窄焊道 2）预热　一般材料，预热温度100～300℃（按碳当量选），对淬硬倾向大耐磨合金，合金含量大于10%，预热温度300～550℃ 3）防止变形　用专用夹具
2	氧乙炔堆焊		氧乙炔火焰温度较低（3 050～3 100℃）；火焰加热面积大；稀释率低（1%～10%）；堆焊层厚度较小（1 mm左右）；因WC在氧乙炔焰中不熔化，尤其适于WC粉芯丝堆焊。缺点是：堆焊效率低，工件热输入大、变形大。工艺特点： 1）焊前工件清洁处理，焊时工件平放 2）堆焊时用还原焰，令焊丝与熔化区在还原焰中，防止氧化 3）先用碳化焰将工件表面加热至半熔化温度呈“出汗”态，再添入堆焊材料，勿令母材完全熔化形成熔池 4）单层堆焊一般焊层厚2～3 mm
3	埋弧堆焊	单丝	方法简便，常用，堆焊层平整，质量稳定，但熔深大，效率低，稀释率高（约50%）
		多丝	有双丝、三丝或多丝，将几根丝并列在电源一个电极上，并同时向熔池推进，电弧周期性地从一根焊丝移到另一焊丝，熔深浅，焊道宽，效率高
		带极	焊材为带状（宽40～100 mm、厚0.4～0.7 mm），电弧在带极局部燃烧，并在带极宽度上来回移动，稀释率低（3%～9%），主要用于容器内衬的不锈钢防腐堆焊
		串联电弧	母材不接电极，电弧在两条自动送进的焊丝之间燃烧，能量大部分用于熔化焊丝，稀释率低
		工艺参数	堆焊电流　I（A）=（85～110）d（mm），d为焊丝直径；　焊丝伸出长度　一般为20～50 mm 电弧电压　应与电流匹配；　电源极性　直流电源时宜反接 焊丝直径　一般为2.5～5 mm　堆焊速度　适中
4	等离子弧堆焊		电弧在焊嘴的机械压缩作用下，使电弧能量密度提高，弧柱中心温度达24 000～50 000 K。可堆焊难熔材料，稀释率小于8%，设备复杂，成本高，工艺特点： 1）离子气流量　一般取300～500 L/h 2）堆焊电流　适用即可，不可太大或太小 3）送粉气流量和送粉量　通常送粉气流量：400～600 L/h，送粉量：1 000～6 000 g/min 4）喷嘴端面与工件距离　一般为5～10 mm
5	气体保护焊	CO_2气体保护焊	1）CO_2气体保护堆焊为熔化极堆焊，其堆焊成本低，堆焊效率比焊条电弧堆焊高3倍以上 2）保护气　CO_2或CO_2、Ar、O_2的混合气 3）焊丝　可实芯，也可粉芯丝 4）焊丝直径　可为细丝（$\phi \leqslant 1.2$ mm），粗丝（$\phi = 1.2 \sim 1.6$ mm），细丝为小电流，短路过渡，粗丝为大电流，喷射过渡 5）施焊方式　半自动，可现场作业 6）电源　平特性电源，等速送丝，直流反接
		钨极氩弧堆焊	1）堆焊电流稳定，焊层形状易控制，常用于堆焊形状比较复杂、质量要求高的工件 2）焊条电弧钨极氩弧堆焊设备可与焊接用设备通用 3）直流正接
6	电渣堆焊		这种方法是利用熔化态焊剂的电阻热熔化堆焊材料和基体金属。堆焊材料可以是焊丝、焊带、粉芯焊带、板带等，也可将粉末由送粉器送入熔池。堆焊过程中无电弧，稀释率低，用平特性电源
7	碳弧堆焊		将需要堆焊的材料用粘结剂制成合适的形状，放于工件表面，然后用碳弧熔化堆焊金属。这种方法堆焊合金含量可以很高，但堆焊效率低，劳动条件差
8	激光堆焊		将合金粉用热喷涂方式喷涂于工件表面，再用激光来进行重熔，将喷涂层的机械结合变为冶金结合，可以堆焊一些结构精密的工件



1.2 堆焊材料的选择原则

堆焊材料选择的基本原则是在满足工件使用要求的前提下，考虑经济的合理性。

选择堆焊合金，首先要考虑工件的工作环境，如磨损的类型（磨料磨损、金属间磨损、冲蚀等）、受冲击力的大小、工作温度、工作介质等。满足工件使用要求与堆焊合金性能之间不可能存在简单的关系，选择堆焊合金时应充分收集相关数据，并可考虑按一定的条件作一些模拟试验，不过无论是现场还是试验室采集到的各种数据都应仔细地检查和核对。试验数据必须重复性好，并且能分出等级，还必须和工作时的实际行为，包括使用寿命的现场考核结果等尽可能有相应的关系。

耐磨堆焊是堆焊的主要应用场合。一般说来，随着堆焊金属中碳化物或其他硬质相含量的增加，耐磨料磨损性能加大，耐冲击能力下降。当只要求最大抗磨料磨损能力时，应选用碳化钨堆焊金属，而且氧乙炔焰堆焊和 TIG 堆焊能得到耐磨性最好的堆焊层。合金铸铁的耐磨性比碳化钨差些，但因其价格较低应用也较普遍，如推土机、高炉料钟的磨损面堆焊。此外，由于合金铸铁堆焊层的耐热性比碳化钨堆焊层好，在要求抗热磨损的场合，如热炼焦炉和铁矿烧结炉滑道也常用合金铸铁堆焊。

在伴有冲击的磨料磨损条件下，根据冲击载荷递增的顺序可分别选用合金铸铁、马氏体和奥氏体高锰钢。特别是对耐腐蚀性和耐热性要求不高时，廉价的马氏体钢用得最普遍，因为它的硬度变化范围大（22 ~ 64HRC），易满足不同的冲击要求。高锰钢虽然耐冲击，但在同时存在磨料磨损的工况下，必须经受一段时间的冲击变形后才能建立起冷作硬化层，所以常在高锰钢工件表面堆焊高铬铸铁作初期保护层。

在要求既耐磨料磨损又耐冲击，还必须具有一定的耐热性时，可用含铬 5% 的马氏体钢。如果要求更高的耐热性和热强度，则选用马氏体不锈钢，也可用 18-8 不锈钢。

在腐蚀介质条件下，常选用不锈钢和铜基合金，有时也用镍基合金。当同时兼有腐蚀和磨损时，推荐用钴基或镍基堆焊合金。在耐磨性和高温强度都有要求的场合，则选用钴基堆焊合金，尤以含 Laves 相的钴基合金最合适。而对于既耐磨又需抗氧化，或者在热腐蚀条件下工作时，推荐用钴基堆焊合金或者含金属间化合物、碳化物等硬化相的镍基堆焊合金。图 15.2-1 为不同类型堆焊合金性能的定性比较。

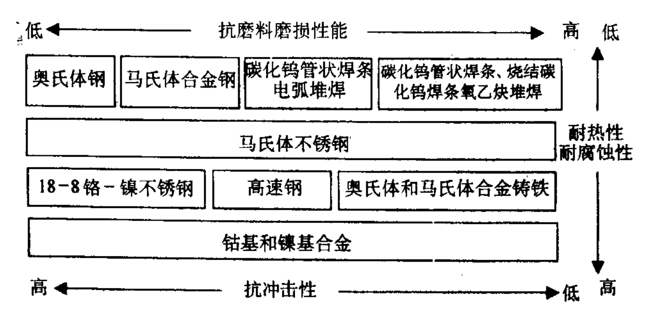


图 15.2-1 不同类型堆焊合金性能比较

经济的合理性要考虑堆焊工件的成本和工件的使用效果。关于堆焊材料的成本，通常铁基堆焊材料最便宜，镍基较贵，钴基最高。考虑其价格时，应同时考虑堆焊件的批量及拟采用的堆焊方法的熔敷速度和效率。堆焊材料成本只是堆焊成本的一部分，使用合适的较贵的堆焊材料，往往能从获得更长的使用寿命中得到补偿。

一般可按以下步骤选择堆焊材料：

1) 分析工件的工作条件、可能的失效原因及对堆焊材料的要求；

2) 按一般规律初选几种能满足要求的堆焊材料；

3) 分析待选材料与基体材料的相容性（包括冶金学上的相容性及可能产生的缺陷等），初步拟定堆焊工艺；

4) 进行样品堆焊，堆焊件的模拟试验或现场试验；

5) 进行技术经济性分析，综合分析其使用性能、寿命和成本等因素，最后选定堆焊合金；

6) 选定堆焊方法，制定堆焊工艺。

堆焊材料的牌号、性能和应用示例，详见第 6 篇。

2 热喷涂技术的设计与选择

2.1 热喷涂方法的选择原则

1) 热喷涂层适合于用做各种耐磨损表面（各种轴颈、轴承、轴瓦、导轨、滑座等摩擦面）、耐腐蚀表面（各种钢铁构件、塔架、盖板、油罐、船体等表面）和耐热表面（如电站锅炉受热面、燃烧室内衬、火箭头部和喷管等）。不同喷涂方法所适用的喷涂材料及所获得的涂层性能有较大的差别，应根据工件的使用条件、技术要求进行具体分析，选择合适的喷涂方法。

2) 对涂层的结合力要求应不是很高 热喷涂层与基体的结合强度一般在 5 ~ 100 MPa。其中粉末火焰喷涂、普通电弧喷涂涂层的结合强度偏低，而爆炸喷涂、超音速火焰喷涂、超音速等离子喷涂涂层的结合强度较高。

3) 对涂层的致密性要求应不是很高 热喷涂层的孔隙率一般在 1% ~ 15%。其中，爆炸喷涂、超音速火焰喷涂、低压等离子喷涂、超音速等离子喷涂涂层的孔隙率较低，而粉末火焰喷涂、普通电弧喷涂的孔隙率较高。对喷涂层进行封孔处理可减少孔隙的影响。

4) 热喷涂层的厚度一般在 0.2 ~ 3 mm，最大可达 25 mm；热喷涂对工件的材料一般不作要求；预热和喷涂过程中工件温度一般不超过 250℃（温度可控），工件的热处理状态不受影响，也不会产生变形。

5) 对大面积的金属喷涂施工最好采用电弧喷涂，对于批量大的工件最好采用自动喷涂。自动喷涂装置可自行制作或订购。

6) 不同热喷涂方法中，电弧喷涂、粉末火焰喷涂所用设备简单，成本低；而爆炸喷涂、低压等离子喷涂、超音速等离子喷涂等所用设备复杂，成本较高。应根据单位自身的经济条件、场地面积、人员素质等情况综合考虑选择喷涂方法及设备。

表 15.2-3 中综合了各种热喷涂方法（包含喷熔法）的主要技术特性，可供选择具体喷涂方法时参考。

2.2 热喷涂材料的选择原则

1) 热喷涂涂层材料的选择应满足涂层性能要求，并兼顾工艺性和经济性 例如：钴基合金性能优越，但国内资源比较缺乏，宜少用。我国镍资源比较丰富，可考虑多用些镍基合金。但镍基合金价格比较昂贵，因而在满足使用要求的情况下尽量采用铁基合金。铁基合金的工艺性较差，施工时应确保质量。

2) 材料的选择应与工艺方法的选择相适应 不同的喷涂方法所适用的喷涂材料范围并不一样。例如，某些高熔点合金或陶瓷的喷涂需要用较高温度的火焰或较高能量密度的能源；某些需要防止合金元素氧化、烧蚀的重要涂层需要在低真空或有保护气氛的环境下才能获得；大面积构筑物的防护性 Zn、Al 及其合金的喷涂采用电弧喷涂方法具有较高的喷涂效率和经济性；一些塑料的喷涂应选用特殊设计的喷枪

表 15.2-3 不同热喷涂方法的技术特性比较

热喷涂方法	火焰喷涂					电弧喷涂		等离子弧喷涂			特种喷涂		喷熔（熔结）	
	丝材火焰喷涂	陶瓷棒火焰喷涂	粉末火焰喷涂	爆炸喷涂	超音速火焰喷涂	电弧喷涂	高速电弧喷涂	等离子弧喷涂	低压等离子弧喷涂	超音速等离子弧喷涂	激光喷涂	丝材爆炸喷涂	火焰喷熔	低真空熔结
热源	燃烧火焰	燃烧火焰	燃烧火焰	爆燃火焰	燃烧火焰	电弧	电弧	等离子弧焰流	等离子弧焰流	等离子弧焰流	激光	电容放电能源	燃烧火焰	电热源
喷涂力源	压缩空气等		燃烧火焰	热压力波	焰流	压缩空气		等离子焰流			—	放电爆炸波	—	—
火焰温度/℃	3 000	2 800	3 000	3 000	略低于等离子	4 000	4 000～5 000	6 000～12 000	—	18 000	—		3 000	
喷涂粒子飞行速度/$m \cdot s^{-1}$	80～120	150～240	30～90	700～1 200	500～1 000	100～200	200～400	200～350	200～350	3 660（电弧速度）	—	400～600	—	—
喷涂材料 形状	线材	棒材	粉末	粉末	粉末	丝材	丝材	粉末	粉末	粉末丝材	粉末	丝材	粉末	粉末
喷涂材料 种类	金属复合材料	陶瓷	金属陶瓷复合材料	陶瓷金属复合材料	金属陶瓷硬质合金	金属丝、粉芯丝	金属丝、粉芯丝	金属陶瓷复合材料	MCrAlY等合金碳化物	金属合金陶瓷	低熔点到高熔点的各种材料	金属	金属陶瓷复合材料	金属陶瓷复合材料
喷涂量/$kg \cdot h^{-1}$	2.5～3.0（金属）	0.5～1.0	1.5～2.5（陶瓷）3.5～10（金属）	20～30		10～35	10～38	3.5～10（金属）6.0～7.5（陶瓷）	5～5.5	55（ZrO_2）25（Al）	—	—	—	—
喷涂层结合强度/MPa	10～20（金属）	5～10	10～20（金属）	70（陶瓷）>100（金属）	>70（WC－Co）	10～30	20～60	30～60（金属）	>80	40～80	良好	30～60	200～300	200～300
涂层孔隙率/%	5～20（金属）	2～8	5～20（金属）	<1	<1（金属）	5～15	<2	3～6（金属）	<1	<1	较低	2.0～2.5	0	0
基体受热温度/℃	均小于250					<250		均小于250			<250		≈1 050	
设备投资	低	低	低	高	较高	低	中	中	高	高	高	高	低	中

并在较低温度的火焰下进行。总的来讲，要求高性能的重要涂层必须使用满足要求的喷涂材料及与之适应的喷涂方法和喷涂设备，而使用一般材料即可符合要求的涂层则应以获得最大经济效益为准则。

3）复合材料的选择　当单一材料涂层不能满足工件的使用要求时，可考虑使用复合涂层，以达到与基体材料的牢固结合，并发挥不同涂层之间的协同效应。如使用具有高耐磨和耐高温氧化性能的陶瓷涂层（如 Al_2O_3，ZrO_2，$ZrO_2-Y_2O_3$ 等）时，为了解决陶瓷与基体金属物理或化学的不相容性，克服两者不能结合或结合力不高的弊病，可在陶瓷表层与基体间引入一层或多层中间层，如第一层（底层）可以是 Ni－Cr，Ni/Al，Mo，W，NiCrAlY 等，第一层至陶瓷表层间还可加入二至数层成分含量不同的梯度过渡层，其成分由以底层为主表层为辅过渡到以表层为主底层为辅。

热喷涂材料的选择详见第5篇。

3　镀敷技术的设计与选择

3.1　镀敷技术的选择原则

本节讨论的镀敷技术包括各种电镀、化学镀及转化膜技术。在选择具体技术时应考虑以下方面。

1）沉积出的镀层应满足使用条件的要求　不同镀敷方法所沉积出的镀覆层（简称镀层）金属和化合物种类、镀层厚度及镀层性能有着较大差别。所选方法沉积出的镀层应能满足使用条件的要求。如镀敷有较大厚度的耐磨镀层可用槽中电镀方法（如槽镀铬和铁），现场修补工件局部表面宜用刷镀方法，对于精密零件或形状复杂零件的均匀镀敷宜用化学镀法，而不锈钢、铝及铜材的表面着色及制备涂装的底层则多用表面化学转化法。

2）工件的尺寸、形状与批量　批量大的小型工件用槽中电镀效率高，如大批量标准件的防护电镀，电插接件的电镀；而大型工件的局部电镀或修补宜采用刷镀方法，因刷镀不用制作大型镀槽和专用挂具，避免了对非镀敷部位的人槽保护，镀后一般可不进行机械加工，对大型工件和形状复杂工件的局部电镀，及不解体零件的现场修复具有特殊的优越性。

3）设备条件、环保要求与经济性　批量工件的槽镀要求有电镀车间、镀槽、供电及配套设备，还要有符合环保要求的废液处理等设施。电镀成本包括材料、设备、设施、人工、运输等费用。进行经济性评价时应综合考虑上述费用及镀层使用寿命等因素。

表 15.2-4 综合了不同电镀、化学镀和化学转化方法的工艺特点和主要应用范围，供选择时参考。



表 15.2-4　不同电镀、化学镀和化学转化方法的工艺特点和主要应用范围

镀敷方法			特　　点	应 用 范 围
电镀	槽镀		历史悠久，使用广泛。在镀槽中施镀，需要有厂房、镀槽及辅具、供电、化验、废水处理等配套设备。可电沉积各种单金属、合金及复合镀层，可镀敷较厚镀层，工艺成熟，质量稳定，适合批量生产。工件受镀槽尺寸限制，对非电镀部位需加以保护	制备各种耐蚀，耐磨、装饰及功能镀层，修复零件
	电刷镀		不用镀槽，用包有棉花包套的镀笔（刷）浸满镀液在工件表面涂抹形成镀层。设备简单，工艺灵便，镀层种类多，电流密度大，镀积速度块，工件尺寸不受限制，适于对工件进行现场不解体修复	修复零件，制备各种耐蚀，耐磨、及功能镀层
	流镀		用强制手段使电解液高速流过阴、阳极的窄小空间（1～10 mm）沉积出镀层。需根据具体工件制作专用设备、夹具或自动控制装置，适于外形简单或规则工件，电流密度大，生产率高	如轴类零件、型材、活塞杆、印刷电路、缸套等镀敷镍、铁、铜、锌、铬、金等
	电铸		用电化学方法将金属沉积在芯模上，后将两者分离，制作出与芯模逆反形状的制品的工艺。芯模可用低熔点金属、蜡、石膏等，电铸金属常用铜、镍、铁等	制作复制品，冲压模、塑料挤出模、吹塑模、玻璃模、橡胶模及金属箔、网
	脉冲电镀		用脉冲电流施镀。脉冲电流有方波、锯齿波等，其导通时间短，峰值电流大，可改善深镀能力和分散能力，降低孔隙，提高镀层质量，提高电流效率，需要大电流脉冲电源	制备金、银、镍等镀层
化学镀			在固体表面催化作用下通过水溶液中还原剂与金属离子在界面的氧化－还原反应产生金属沉积的连续过程。不用外电源，设备简单，镀层致密，孔隙低，可在复杂表面上沉积出均匀的镀层，容易制取非晶态镀层和特殊功能镀层，可在非金属基材上沉积；沉积速度慢，常需维持较高操作温度，镀液稳定性低、寿命较短，生产维护较难	制备各种耐蚀、耐磨、减摩及功能镀层。可自催化沉积 Ni、Co、Pd、Cu、Au、Ag 等十几种单金属镀层和多种合金镀层
复合镀			在电镀或化学镀溶液中加入非水溶性固体微粒，并使其与基质金属共沉积。微粒可以是无机粒子（碳化物、氧化物、金刚石、石墨等）也可以是金属粉末。其镀敷材料广泛，可延用原来镀敷设备、镀液和阳极等，施镀不需高温，镀层具有基质金属和微粒的综合性能；复合镀在某些工艺实施及镀层厚度均匀性、微粒含量等控制上尚存在一定困难	制备各种高性能的耐蚀、耐蚀－装饰、耐磨、减摩及功能复合镀层，制备金刚石与镍共沉积的切削工具
非金属镀敷			用槽镀、电刷镀或化学镀等方法可在多种非金属基体上镀敷不同金属镀层。首先要使非金属基体金属化，其工艺过程较长，一般包括粗化、敏化、活化、化学镀（及电镀）等步骤，不同基体与金属镀层的结合力差别较大，装饰性塑料电镀要求为 8～15 N/cm	在塑料、玻璃、陶瓷等基体上镀铜、镍、铬、金、银等镀层，用于日用品装饰、家电、电子器件等
机械镀			不用电，通过滚筒转动在加热或在某些介质促进下，靠镀件与介质的滚动摩擦，将粉末状金属微粒"冷铆"到工件表面。分冷镀和热镀，无氢脆，成本低，适于大量生产，冷镀锌层厚度在 2～50 μm	制备锌、锌铝和复合锌等耐蚀镀层，用于标准件、小型铁零件、水管接头等
表面转化	氧化处理	铝及铝合金	有化学氧化和电化学阳极氧化。化学氧化处理液多以铬酸（盐）法为主，其设备简单，不受工件大小限制，氧化膜厚 0.5～4 μm，质地软，吸附能力好；阳极氧化处理有硫酸法、铬酸法、草酸法、磷酸法、硬质法和瓷质法等，膜厚 5～20 μm，膜硬，耐蚀、耐热、绝缘及吸附能力更好，硬质法硬度可达 400～1 500HV，熔点可达 2 050℃	硫酸法：涂装底层、装饰与防护层；草酸法：电器绝缘、日用品装饰；硬质法：耐磨、耐热、绝缘，如活塞、气缸、轴承等
		钢铁等	钢铁氧化以化学法为主，处理液分碱性和酸性，按膜颜色分发蓝和发黑，多在含氧化剂的浓碱中进行，形成厚度 0.6～1.5 μm 以 Fe_3O_4 为主的膜，后经皂化、填充或封闭处理；镁合金、锌合金的氧化多在重铬酸盐中进行，铜合金氧化多在碱性溶液中进行	钢铁氧化可提高耐蚀与润滑性；镁合金氧化用于装饰及涂装底层；铜合金氧化用于装饰及电器仪表
	磷化处理	钢铁	分高、中、低温工艺，漆前磷化用锌或碱金属磷酸盐，防锈磷化用锌、锰或铁的磷酸盐，冷变形前磷化用锌或锰磷酸盐，耐磨磷化用锰磷酸盐，后处理有皂化、填充或封闭等，膜多孔，吸附力好	钢铁防护层，涂装，塑性加工和滑动摩擦副中的减摩，硅钢片绝缘
		锌、铝	锌材磷化常用锌系磷化液 铝及铝合金磷化常用锌系溶液和铬－磷酸系溶液（Alodine 法），其耐蚀性好，应用广泛	锌磷化用于热镀锌、热浸锌等；铝磷化用于塑性变形加工及耐蚀
	钝化处理	铜、锌及其合金	铜及铜合金常用铬酸法、重铬酸盐法、钛酸盐法等进行钝化处理 锌及锌合金的钝化常用作电镀锌及锌基合金的后处理，以铬酸盐法为最普遍，按色彩分为彩色、白色、黑色、及草绿色钝化，一般需做老化后处理	铜钝化用于防护及装饰；锌钝化用于耐蚀、涂装或装饰
		不锈钢等	不锈钢钝化用硝酸或硝酸加重铬酸钠，保持原色；镉镀层钝化可参照锌钝化；银钝化可用铬酸盐或有机物钝化液，电化学钝化防变色效果好	不锈钢钝化可提高耐蚀性；银钝化用于防变色

续表 15.2-4

镀敷方法			特　　点	应 用 范 围
表面转化	着色处理	不锈钢	常用彩色法与黑色法，处理液多为铬酸（盐）－硫酸体系或其派生液，彩色法可得到蓝、蓝灰、黄、紫、绿等颜色，主要取决于膜厚	改善外观，装饰，仿贵金属，仿金属古器，用在灯具、工艺品、日用五金制品等
		铜等	铜及铜合金在硫化钾、硫代硫酸钠、亚硫酸钠、硝酸铜等不同溶液中可得到多种颜色；镍、银及银合金、锌及锌合金等都可进行化学着色；铝及铝合金可进行电解着色	

3.2　镀层的设计与选择

（1）镀层选择的原则

1）满足使用目的和要求　在工件表面制备镀层（含电镀层、化学镀层、表面转化膜层）的目的无非是为了防护（耐磨、耐蚀、耐高温等）、装饰、防护装饰和使其具备某种功能（电学、磁学、光学等特性）。出于不同目的和要求可供选择的镀层材料有很多种金属和合金，如要求钢铁件在大气等环境中耐腐蚀的有锌、镉、锡及其合金锌镍、锌铁、锌锡、锌钛、镉钛、锡镍等镀层；要求硬度和耐磨性的有硬铬、镍磷和镍钨等合金、复合镀镍等镀层；兼有防护与装饰的（如汽车、摩托车、机床、日用品）有铜镍铬、镍铬、双层镍铬、三层镍铬和镍镀层上镀仿金、枪色等镀层；要求导电性好、接触电阻低的（如插件、印刷线路板接头）有金、银等镀层；要求导磁性的有镍铁、镍钴等合金镀层；要求吸热和防光反射的（如太阳能吸热板、光学仪器）有黑镍、黑铬和镀锌后黑钝化等镀层；要求焊接性好的有镍及铅锡合金等镀层。

钢铁、铝及铝合金、镁合金、铜及铜合金、钛及钛合金等材料在不同使用环境和使用要求下可供选择的镀层参见表15.2-5。

表 15.2-5　不同金属及合金基体材料的镀覆层的选择

目　　的		镀　覆　层			
		铁基合金基材	铝及铝合金基材	铜及铜合金基材	钛及钛合金基材
耐腐蚀	常温大气中	镀锌、镉、双层镀镍、镀乳白铬	硫酸阳极氧化并封闭	镀锌、铬、镉	
	500℃以下的热大气中	镀镍、黄铜、乳白铬、镍镉扩散镀层			
	油中	氧化（发蓝）		钝化	
	60℃以上水中	镀镉			
	海水和海雾中	镀镉、锌镍合金			
	低氢脆、阻滞吸氢脆裂	镀镉钛、松孔镀镉			阳极氧化
	减、防接触腐蚀			镀镉、锌	阳极氧化
	防缝隙腐蚀				镀钯、铜、银
	防热盐应力腐蚀				化学镀镍
防气体污染					阳极氧化
防着火					镀铜、镍、钝化
氧气系统防护		镀锡、锡铋合金		镀锡、锡铋合金	
防护装饰		复合镀层铜镍铬、青铜铬、镍铬、铜镍、镍封铬			
装饰			瓷质阳极氧化、缎面或纱面阳极氧化	镀镍、镍铬	
染色			硫酸阳极氧化后着色		
涂料的底层		磷化	化学氧化、铬酸或硫酸阳极氧化		
耐磨		镀硬铬、松孔铬、化学镀镍	硬质阳极氧化、镀硬铬或化学镀镍	化学镀镍、镀硬铬	镀硬铬
减少摩擦		镀硬铬、铅锡合金、铅铟合金、银		镀铅、铅锡合金、铅铟合金	
插拔耐磨				镀银后镀硬金、镀银后镀钯、镀铑	
保持较高抗疲劳性能			铬酸阳极氧化、化学氧化或硫酸、硼酸复合阳极氧化		



续表 15.2-5

目　的	镀　覆　层			
	铁基合金基材	铝及铝合金基材	铜及铜合金基材	钛及钛合金基材
防粘结、防烧伤	镀银、铜、磷化		镀锡后镀金	
绝缘	磷化	草酸或硬质阳极氧化		
导电	镀铜、银、金	镀铜、锡、或化学氧化	镀银、金	
电磁屏蔽		化学镀镍		
反射热	镀金			
消光		黑色阳极氧化或喷砂后阳极氧化	黑色氧化、镀黑镍、黑铬	
胶接		磷酸、铬酸或薄层硫酸阳极氧化		
便于橡胶粘结	镀黄铜			
便于钎焊	镀铜、锡、镍、银、铅锡合金	化学镀镍或铜	镀锡、银、铅锡合金、锡铋合金、化学镀锡	
防渗碳、防渗氮	镀锡、镍			
识别标志	镀黑铬、黑镍、黑色磷化、氧化	硫酸阳极氧化后着色		

2）工件的材料、热处理状态、结构、配合公差、表面粗糙度和形位公差、加工方法的影响　镀层金属与基体材料的匹配性是获得良好结合的基础条件。为获得牢固结合的镀层，应力求两者的晶体结构和晶格常数相接近，以减少电沉积时的点阵错配和镀层的应力。当其间差异较大时，可用镀制有良好匹配性的底层、过渡层等方法减少这方面带来的影响。在某些特殊基材上电镀，要采取相应的特殊措施，如在铝及铝合金上电镀为防止经过常规前处理后的表面重新生成氧化膜和防止工件浸入镀液后发生置换反应而形成疏松的弱起始层，要在常规前处理后在表面立即制取一层过渡金属，如浸镀锌或锌合金、镍、铁、锡、铜等；铁基粉末冶金件表面疏松多孔，镀前需要进行封孔处理；对在有些化学热处理后的表面、镀铬表面、热喷涂表面等进行镀敷时，要考虑其成分变化带来的显著影响；而对在一些加工方法带来的冷作硬化层，待修复零件的疲劳层、磨损和腐蚀等失效层上面进行镀敷时，也必须进行有针对性的工艺设计，选择合适的镀层，才能获得满意的效果。

对于带有螺纹连接、压合、搭接、铆接、单面焊等组件，因存在缝隙，一般不允许在溶液中镀敷。

3）镀层与接触件之时的电化学腐蚀问题　不同材料与镀层相互接触时，按其接触腐蚀存在的情况可分为3个等级：

0级：不引起接触腐蚀，可安全使用。

1级：引起接触腐蚀，但影响不严重，即除热带海洋条件外，在大多数场合下可以使用。

2级：严重引起接触腐蚀（如热带海洋环境下）。

不同材料和镀层相互接触时，其接触腐蚀等级见表15.2-6。

凡属1级的接触偶，如在活动零件的接触部位涂油，或在不活动零件的接触部位涂漆，可提高其使用的安全性；凡属2级的接触偶，当不能避免采用且需要导电时，则应另选一种与这两种材料接触腐蚀都较轻微的金属作为镀层，或采用绝缘隔垫等措施。

（2）金属镀覆层的设计表达方法

1）金属镀层在设计时按下列顺序表示

基体材料 / 处理方法 · 镀覆层名称 镀覆层厚度 镀覆层特征 · 后处理

① 基体材料在图样或有关技术文件中有明确规定时，允许省略。

② 由多种镀敷方法形成镀层时，当某一镀覆层的镀敷方法不同于最左侧标注的“镀敷方法”时，应在该镀覆层名称的前面标出其镀敷方法符号及间隔符号“·”。

③ 镀覆层特征，镀覆层厚度或处理无具体要求时，允许省略。

例1　Fe/Ep·Cu10 Ni15b Cr0.3mp

（钢材，电镀铜10 μm以上，光亮镍15 μm以上，微裂纹铬0.3 μm以上）。

例2　Fe/Ep·Zn7·c2C

（钢材，电镀锌7 μm以上，彩虹铬酸盐处理2级C型）。

例3　Fe/Ep·Cu20 Ap·Ni10 Cr0.3Cf

（钢材，电镀铜20 μm以上，化学镀镍10 μm以上，电镀无裂纹铬0.3 μm以上）。

2）化学处理和电化学处理在设计时按下列顺序表示

基体材料 / 处理方法 · 处理名称 处理特征 · 后处理（颜色）

① 基体材料在图样或有关技术文件中有明确规定时，允许省略。

② 若对化学处理或电化学处理的处理特征、后处理或颜色无具体要求时，允许省略。

例1　Al/Et·A·Cl（BK）

（铝材，电化学处理，阳极氧化，着黑色，对阳极氧化方法无特定要求）。

例2　Fe/Ct·MnPh

（钢材，化学处理，磷酸锰盐处理）。

3）表示符号

① 基体处理表示符号。金属材料用化学元素符号表示，合金材料用其主要成分的化学元素符号表示，非金属材料用国际通用缩写字母表示。

② 金属镀覆层表示符号。镀敷方法和处理方法的表示符号见表15.2-7。



表 15.2-6 镀层和不同材料相互接触时的接触腐蚀等级

接触材料	金、银、铂、铑、钯	铜、黄铜、青铜	铜镀镍	铜镀锡	铜镀银	铜镀镉	铜镀锌、钝化处理	不锈钢	钢镀铬①	钢镀镍①	铅	锡（焊料）	钢③和铸铁	钢镀镉、钝化处理	钢镀锌、钝化处理	铝	铝、氧化处理	锌合金、钝化处理	镁合金、钝化处理	硬铝、氧化处理	铝镀锌、钝化处理	铝镀铜④	钛与其合金	炭刷	涂料覆盖层
金、银、铂、铑、钯	0																								
铜、黄铜、青铜	1	0																							
铜镀镍	0～1	0	0																						
铜镀锡	1	1	0～1	0																					
铜镀银	0	0	0～1	1	0																				
铜镀镉	1～2	2	2	—	2	0																			
铜镀锌、钝化处理	2	2	2	1～2	2	—	0																		
不锈钢	0	0～1	0	0～1	0	2	2	0																	
钢镀铬①	0	1	0～1	1	0～1	2	2	0	0																
钢镀镍②	1	0～1	0	0～1	0～1	1～2	1～2	0	0	0															
铅	2	1	1	0～1	1	1	2	1	1	0～1	0														
锡（焊料）	2	1	1	0	0～1	0	1	1	1	0～1	0	0													
钢③和铸铁	2	1	1～2	2	2	1～2	2	1	1～2	1～2	1	1～2	0												
钢镀镉、钝化处理	2	1～2	1～2	2⑦	2	0	—	1～2⑤	2	1～2	1	0～1	2	0											
钢镀锌、钝化处理	2	2	2	2⑥	2	—	0	2	2	1～2	1	0～1	2	2⑦	0										
铝	2	2	1～2	0～1	2	0～1	0～1	2	2	1～2	1～2	0～1	2	0～1	0～1	0									
铝、氧化处理	2	2	1	0～1	2	0～1	0～1	1	1	1	1	0	2	0	0～1	0	0								
锌合金、钝化处理	2	2	1	0～1	2	0～1	0～1	2	2	1～2	1	0	2	0	0～1	0～1	0	0							
镁合金、钝化处理	2	2	2	0～1	2	1～2	0～1	2	2	2	1	0～1	2	1～2	0～1	1～2	1	0～1	0						
硬铝、氧化处理	—	2	1	0～1	2	—	—	1	0～1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0					
铝镀锌、钝化处理	—	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	0				
铝镀铜④	—	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	—	—	—	—	2	0			
钛与其合金	—	0	0	0	0	2	—	0	0	0	—	—	—	2	—	2	1	—	—	1	—	—	0		
炭刷	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	2	—	—	—	—	—	—	—	—	0	
涂料覆盖层	—	0	0	0	0	1	—	0	0	0	—	—	—	1	—	0	0	—	—	0	—	—	0	—	0

① 铜、镍、铬复合镀层。
② 铜、镍复合镀层。
③ 碳素钢和低合金钢。
④ 锌、铜复合镀层。
⑤ 1Cr18Ni9Ti 的不锈钢。
⑥ 沿海地区（无工业大气影响）属 1 级。
⑦ 沿海地区（无工业大气影响）属 0～1 级。

表 15.2-7 镀敷方法和处理方法符号

方法名称	英 文	符号
电镀	Electroplating	Ep
化学镀	Autocatalytic plating	Ap
电化学处理	Electrochemical treatment	Et
化学处理	Chemical treatment	Ct

③ 镀覆层表示符号

(a) 镀覆层名称用镀层的化学元素符号表示。

(b) 合金镀覆层的名称以组成该合金的各化学元素符号和含量表示。合金元素之间用连字符“-”相连接。合金含量为质量百分数的上限值，用阿拉伯数字表示，写在相应的化学元素符号之后，并加上圆括号。含量多的元素排在前面。二元合金标出一种元素成分的含量，三元合金标出二种元素的含量，依此类推。合金成分含量无需表示或不便表示时，允许不标注。

例 1 Cu/Ep·Sn（60）-Pb15·Fm

（铜材，电镀含锡 60%的锡铅合金 15 μm 以上，热熔）。

例 2 Al/Ep·Ni（80）-Co(20)-P3～5

（铝材，电镀含镍 80%，钴（20）的镍钴磷合金 3～5 μm）。

(c) 如果需要表示某种金属镀覆层的金属纯度时，可在该金属元素符号后用（ ）列出质量分数，精确至小数点后一位。

例 Ti/Ep·Au（99.9）3

（钛材，电镀纯度 99.9%的金 3 μm 以上）。



(d) 进行多层镀时，按镀敷先后，自左至右顺序标出每层的名称、厚度和特征，每层的标记之间应空出一个字母的宽度。也可只标出最后镀覆层的名称和总厚度，并在镀覆层名称外加圆括号，以与单层镀覆层相区别，但必须在有关技术文件中加以规定或说明。

例 1　见 3.2 (2) 1) ③例 1、例 3

例 2　Fe/Ep·(Cr) 25b

(钢材，表面电镀铬，组合镀覆层特征为光亮，总厚度 25 μm 以上，中间镀覆层按有关规定执行)。

④ 镀覆层厚度表示符号。镀覆层厚度用阿拉伯数字表示，单位为 μm。厚度数字标在镀覆层名称之后，该数值为镀覆层厚度的下限。必要时，可以标注镀层厚度范围。

⑤ 化学处理和电化学处理名称的表示符号见表 15.2-8。

表 15.2-8　化学处理和电化学处理名称与符号

处理名称		英　文	符号
钝化		Passivation	P
氧化		Oxidation	O
电解着色		Electrolytic colouring	Ec
磷化磷酸盐处理	磷酸锰盐处理	Manganese phosphate treatment	MnPh
	磷酸锌盐处理	Zinc phosphate treatment	ZnPh
	磷酸锰锌盐处理	Manganese zinc phosphate treatment	MnZnPh
	磷酸锌钙盐处理	Zinc calcium phosphate treatment	ZnCaPh
阳极氧化	硫酸阳极氧化	Sulphuric acid anodizing	A (S)
	铬酸阳极氧化	Chromic acid anodizing	A (Cr)
	磷酸阳极氧化	Phosphoric acid anodizing	A (P)
	草酸阳极氧化	Oxalic acid anodizing	A (O)

注：对磷化及阳极氧化无特定要求时，允许只标注 Ph (磷酸盐处理符号) 或 A (阳极氧化符号)。

⑥ 镀覆层特征、处理特征表示符号见表 15.2-9。

表 15.2-9　镀覆层特征、处理特征符号

特征名称	英　文	符号	特征名称	英　文	符号
光亮	bright	b	松孔	porous	p
半光亮	semi – bright	s	花纹	pattern	pt
暗	matte	m	黑色	blackening	bk
缎面	satin	st	乳色	opalescence	o
双层	double layer	d	密封	sealing	se
三层	treble layer	t	复合	composition	cp
普通	regular	r	硬质	hardness	hd
微孔	micro – porous	mp	瓷质	porcelain	pc
微裂纹	micro – crack	mc	导电	conduction	cd
无裂纹	crack – free	cf	绝缘	insulation	i

注：1. 无特别指定的要求，可省略不标注，如常规镀铬。
2. 指弥散镀方式获得的镀覆层，如镍密封。

⑦ 后处理名称表示符号见表 15.2-10。

表 15.2-10　后处理名称符号

后处理名称	英　文	符　号
钝化	Passivation	P
磷化 (磷酸盐处理)	Phosphating (phosphate treatment)	Ph
氧化	Oxidation	O
乳化	Emulsification	E
着色	Colouring	Cl
热熔	Flash melting	Fm
扩散	Diffusion	Di
涂装	Painting	Pt
封闭	Sealing	S
防变色	Anti – tarnish	At
铬酸盐封闭	Chromate sealing	Cs

⑧ 电镀锌和电镀镉后铬酸盐处理表示符号见表 15.2-11。

表 15.2-11　铬酸盐处理符号

后处理名称	英　文	符号	分级	类型
光亮铬酸盐处理	Bright chromate treatment	c	1	A
漂白铬酸盐处理	Blanching chromate treatment			B
彩虹铬酸盐处理	Iris chromate treatment		2	C
深色铬酸盐处理	Dark chromate treatment			D

4) 颜色表示符号

① 轻金属及其合金电化学阳极氧化后着色常用颜色的表示符号见表 15.2-12。

表 15.2-12　阳极氧化后着色常用颜色符号

颜色	黑	棕	红	橙	黄	绿	蓝(浅蓝)	紫(紫红)
字母代号	BK	BN	RD	OG	YE	GN	BU	VT
颜色	灰(蓝灰)	白	粉红		金黄		青绿	银白
字母代号	GY	WH	PK		GD		TQ	SR

② 轻金属及其合金电化学阳极氧化后进行套色时，按套色顺序列出颜色代码，并在其中间插入“加号”(+)表示。

③ 轻金属及其合金电化学阳极氧化后着色的色泽以及电化学阳极氧化后套色的要求应以加工样品为依据。

颜色字母代码用括号 (　) 标在后处“着色”符号之后。

例　Al/Et·A (S)·Cl (BK + RD + GD)

(铝材，电化学处理，硫酸阳极氧化，套色颜色顺序为黑、红、金黄等)。

5) 独立加工工序名称符号　独立加工工序名称符号见表 15.2-13。

表 15.2-13　独立加工工序名称符号

名　称	英　文	符　号
有机溶剂脱脂	Solvent degreasing	SD
化学脱脂	Chemical degreasing	CD



续表 15.2-13

名　称	英　文	符　号
电解脱脂	Electrolytic degreasing	ED
化学酸洗	Chemical pickling	CP
电解酸洗	Electrolytic pickling	EP
化学碱洗	Alkaline cleaning	AC
电化学抛光	Electrochemical polishing	ECP
化学抛光	chemical polishing	CHP
机械抛光	Mechanical polishing	MP
喷砂	Sand blasting	SB
喷丸	Shot blasting	SHB
滚光	Barrel burnishing	BB
刷光	Brushing	BR
磨光	Grinding	GR
振动擦光	vibes	VI

例　Fe/SD

（钢材，有机溶剂脱脂）。

涉及本镀覆层的设计表达法规定参见 GB/T 13911—1992《金属镀覆层化学处理表示方法》。

（3）各种镀层的厚度系列及应用范围

镀覆层的使用条件和应用场合不同对镀覆层的种类及其应具有的厚度要求有很大差别。表 15.2-14 规定了几种使用条件的类型及主要特征。下面分别介绍常用金属材料镀制各种金属及合金时，在不同使用条件下的厚度系列及其相应的应用场合。

1）锌、镉、铜镀层的厚度系列及应用范围见表 15.2-15。

2）镍、铬镀层的厚度系列及应用范围见表 15.2-16 及表 15.2-17。

3）锡、铅、银、金、钯、铑镀层厚度系列及应用范围见表 15.2-18。

4）黄铜、铅锡、锡铋、锌镍、镉钛镀层及铅铟、镍镉扩散镀层的厚度系列及应用范围见表 15.2-19。

5）化学镀镍、锡层厚度系列及应用范围见表 15.2-20。

6）磷化、钝化、化学及电化学氧化等常用转化膜层的厚度系列和应用范围见表 15.2-21。

表 15.2-14　镀覆层使用条件分类

分类	代号	使　用　特　征	举　例
良好	L	相对湿度小于或等于 70%，不暴露在大气中，无工业气体、燃料废气、介质蒸气及其他腐蚀性介质	密封仪表（气密的仪器）的内部、与液压油直接接触的部位、卫星内部
一般	Y	相对湿度小于或等于 95%，不受阳光、雨雪、沿海海雾、工业气体、燃料废气及其他腐蚀性介质直接影响，或者温度、湿度变化较大的环境的影响	飞机舱内、导弹非密封仪器舱内、舰船驾驶舱内、无空气调节装置的室内及车厢内部
恶劣	E	相对湿度大于 95%，受风、砂、雨、雪、海水等直接侵害，有少量工业气体、燃料废气、介质蒸气和海雾的一般大气条件	飞机外部、导弹外罩、火炮、雷达天线等部位
海上	H	直接与海水接触或经常处于饱和海雾中	舰船舷侧及甲板、水上飞机外部
特殊	T	除要求防护和装饰性外，还要求具有某些特殊性能	要求耐磨、减摩、导电、隔热、绝缘、防高温黏结、防氧化、黏橡胶等

表 15.2-15　锌、镉、铜镀层厚度系列及应用范围

镀层种类	零件材料	使用条件	厚度/μm	标　志	应　用　范　围
锌镀层	钢、铜及铜合金	L Y	3～5 5～8	Ep·Zn3；Ep·Zn3·c2C Ep·Zn5；Ep·Zn5·c2C	1）螺距（P）≤0.8 mm 的螺纹零件 2）有 IT6、IT7 精度等级的零件
		L Y	5～8 8～12	Ep·Zn5；Ep·Zn5·c2C Ep·Zn8；Ep·Zn8·c2C	1）P > 0.8 mm 的螺纹零件 2）有 IT6、IT7 精度等级的零件
		L Y E	8～12 12～18 18～25 25～30	Ep·Zn8；Ep·Zn8·c2C Ep·Zn12；Ep·Zn12·c2C Ep·Zn18；Ep·Zn18·c2C Ep·Zn25；Ep·Zn25·c2C	1）主要用于外观和物理性能无特殊要求的耐大气腐蚀的零件 2）与铝、铝合金、镁合金或橡胶接触的零件 3）煤油、汽油或双氧水中的零件（锌层应无孔）
	铝及铝合金	T	8～12 12～18 18～25	Ep·Zn8；Ep·Zn8·c2C Ep·Zn12；Ep·Zn12·c2C Ep·Zn18；Ep·Zn18·c2C	
镉镀层	钢、铜及铜合金	L Y	3～5 5～8	Ep·Cd3；Ep·Cd3·c2C Ep·Cd5；Ep·Cd5·c2C	1）P≤0.8 mm 螺纹零件 2）IT6、IT7 精度等级的零件 3）小于 0.5 mm 厚的薄片，或直径 D < 1 mm 弹簧丝零件
		L Y	5～8 8～12	Ep·Cd5；Ep·Cd5·c2C Ep·Cd8；Ep·Cd8·c2C	1）P > 0.8 mm 的螺纹零件 2）有 IT6、IT7 精度等级的零件

续表 15.2-15

镀层种类	零件材料	使用条件	厚度/μm	标　　志	应　用　范　围
镉镀层	钢、铜及铜合金	L Y E H	8 ~ 12 12 ~ 18 18 ~ 25 25 ~ 30	Ep·Cd8；Ep·Cd8·c2C Ep·Cd12；Ep·Cd12·c2C Ep·Cd18；Ep·Cd18·c2C Ep·Cd25；Ep·Cd25·c2C	1）海水、海雾直接作用的零件 2）在压缩空气、氧、过氧化氢、酒精、高锰酸钾盐及高于 60℃的水中工作的零件 3）弹簧和有渗碳面的零件，直径 $D \geqslant 10$ mm 的 30CrMnSiA 钢螺栓 4）与铝及铝合金、镁合金接触的零件 5）抗拉强度超过 1 240 MPa 低氢脆镀镉
铜镀层	钢	T	3 ~ 5 5 ~ 8	Ep·Cu3 Ep·Cu3·P Ep·Cu5 Ep·Cu5·P	1）防止精密零件冷作硬化 2）防止钢和耐热钢制螺纹（$P \leqslant 0.8$ mm）在较高温度下工作时相互黏结 3）挤压成型或绕制弹簧时的润滑
			5 ~ 8 8 ~ 12	Ep·Cu5；Ep·Cu5·P Ep·Cu8；Ep·Cu8·P	防止钢和耐热钢制螺纹（$P \leqslant 0.8$ mm）在较高温度下工作时相互黏结
			12 ~ 18	Ep·Cu12 Ep·Cu12·P	1）提高黑色金属导电性、需浸锡或钎焊的零件 2）要求黑色外观零件（需氧化） 3）防止松动零件在较高温度对黏结和冷作硬化
			20 ~ 30	Ep·Cu20 Ep·Cu20·P	1）要求减摩的零件 2）防止恶劣条件下工作的零件在高温时黏结
			25 ~ 40	Ep·Cu25	用于渗碳保护
	不锈钢		12 ~ 18	Ep·Cu12	冷墩时的润滑
	铝及铝合金		18 ~ 25	Ep·Cu18	1）便于铝合金的钎焊 2）作为铝及铝合金镀锡前的底层，以便于钎焊
	钛及钛合金	T	5 ~ 8	Ep·Cu5	1）减摩 2）便于钎焊

表 15.2-16　镍、黑镍镀层厚度系列及应用范围

镀层种类	零件材料	使用条件	厚度/μm	标　　志	应 用 范 围
镍镀层	钢、不锈钢	L Y	3 ~ 5 5 ~ 8	Ep·Ni3 Ep·Ni5	1）螺距 $P \leqslant 0.8$ mm 的螺纹零件； 2）改善不锈钢钎焊性能和温控性能
		L	5 ~ 8	Ep·Ni5	$P \geqslant 0.8$ mm 的螺纹零件
		Y	8 ~ 12	Ep·Ni8	
		T	18 ~ 25	Ep·Ni18	防止零件在 300 ~ 600℃下氧化
		L	Cu8 ~ 12，Ni8 ~ 12， 总 16 ~ 24	Ep·Cu8Ni8	1）要求防护和装饰的电器、仪表零件 2）承受轻度摩擦的零件
		Y	Cu12 ~ 18，Ni8 ~ 12， 总 20 ~ 30	Ep·Cu12Ni8	
		Y	Cu12 ~ 18，Ni12 ~ 18， 总 24 ~ 36	Ep·Cu12Ni12	
		ET	Cu25 ~ 30，Ni18 ~ 25， 总 43 ~ 55	Ep·Cu25Ni18	
	铜及铜合金	L	3 ~ 5 5 ~ 8	Ep·Ni3 Ep·Ni5	1）要求防护或装饰的零件 2）作为氧气系统的防护层
		Y	8 ~ 12	Ep·Ni8	
		E	12 ~ 18	Ep·Ni12	
	铝及铝合金	T	18 ~ 25	Ep·Ni18	防燃气腐蚀
	钛及钛合金	T	5 ~ 8	Ep·Ni5	1）改善导电性 2）改善钎焊性



续表 15.2-16

镀层种类	零件材料	使用条件	厚度/μm	标志	应用范围
黑镍镀层	钢、铜及铜合金	L	Zn3～5，黑镍不规定 Zn5～8，黑镍不规定	Ep·Zn3Nibk Ep·Zn5Nibk	1）要求黑色外观的零件； 2）电器、仪表等零件的消除反光和防护、装饰
		Y	Zn8～12，黑镍不规定	Ep·Zn8Nibk	

表 15.2-17 硬铬、装饰铬、乳白铬、松孔铬和黑铬的厚度系列和应用范围

镀层种类	零件材料	使用条件	厚度/μm	标志	应用范围
硬铬及装饰铬镀层	钢	T	1～3 3～5	Ep·Cr1 Ep·Cr3	1）精密仪表零件 2）在润滑条件下承受轻微摩擦的零件
			5～10 10～20	Ep·Cr5 Ep·Cr10	1）IT6、IT7 精度等级的模具零件 2）定期润滑条件下受摩擦不大的零件 3）润滑条件下要求耐磨的零件 4）无润滑条件下受轻微摩擦的零件
			20～40	Ep·Cr20	1）定期润滑条件下受摩擦较大的零件 2）无润滑条件下受摩擦不大的零件
			40～60 60～80	Ep·Cr40 Ep·Cr60	无润滑条件下受摩擦较大的零件
			15～50 150～200	Ep·Cr15 Ep·Cr150	一些特殊用途，如枪管等
			<200		修复零件尺寸
	铜及铜合金	T	1～3 3～5	Ep·Cr1 Ep·Cr3	1）小模数齿轮零件的耐磨 2）润滑条件下受摩擦较小的零件
			5～10	Ep·Cr5	润滑条件下受摩擦较大的零件
			10～20	Ep·Cr10	无润滑条件下受摩擦较大的零件
	铝及铝合金	T	20～40 40～80	Ep·Cr20 Ep·Cr40	承受滑动摩擦零件
	钛及钛合金	T	10～20	Ep·Cr10	无润滑条件下受摩擦较大的零件
	钢	Y	Cu20～25，Ni10～15，Cr0.5	Ep·Cu20bNi10Cr0.5b	1）要求具有较高反射率的零件 2）表面需要装饰的零件 3）在飞机、导弹外部使用的要求气动性良好的零件
		E	Cu30～35，Ni15～20，Cr 0.5～2	Ep·Cu30bNi15Cr0.5b	
乳白铬镀层	钢	Y、E	10～20 20～40 40～60	Ep·Cr10o Ep·Cr20o Ep·Cr40o	1）负荷不大的零件的耐磨与防护 2）300～600℃下零件的防护 3）作为防护、耐磨硬铬镀层的底层
松孔铬镀层	钢	T	80～160	Ep·Cr80p	要求吸附润滑油的耐磨零件，如涨圈等
			100～250	Ep·Cr100p	要求吸附润滑油并在较高压力下工作的耐磨零件，如气缸等
黑铬镀层	钢、铜及铜合金	Y、E T	底层厚度同硬铬，黑铬厚度不规定	Ep·CrhdCrbk	1）要求黑色外观的零件 2）消光零件 3）作标志用

表 15.2-18 锡、铅、银、金、钯、铑镀层厚度系列及应用范围

镀层种类	零件材料	使用条件	厚度/μm	标志	应用范围
锡镀层	钢	L T	Cu4～7，Sn7～12，总 11～19 Cu7～12，Sn7～12，总 14～24 Cu7～12，Sn12～18，总 19～30	Ep·Cu4Sn7 Ep·Cu7Sn7 Ep·Cu7Sn12	要求钎焊性好的零件；需热熔的零件 与含硫非金属橡胶垫片等，如接触的零件 100℃下的导电零件；氧气系统的零件
		T	5～10	Ep·Sn5	防止渗氮
	铜及铜合金	T	4～7 7～12 12～18	Ep·Sn4 Ep·Sn7 Ep·Sn12	改善钎焊性零件；氧气系统的零件 防导电零件表面氧化 防导线在橡胶硫的作用下对铜的腐蚀

续表 15.2-18

镀层种类	零件材料	使用条件	厚度/μm	标　志	应 用 范 围
铅镀层	钢、不锈钢、铜及铜合金	T	8～12	Ep·Pb8	较低温度下改善零件磨合和封严作用，以防润滑油氧化产物的腐蚀
			18～25	Ep·Pb18	硫化物中工作的零件 减摩和防润滑油氧化产物腐蚀的零件
银镀层	钢	L	3～5	Ep·Ag3	螺距 $P \leqslant 0.8$ mm 的螺纹零件；防高温黏结
		L T	5～8 8～12	Ep·Ag5 Ep·Ag8	$P > 0.8$ mm 的螺纹零件；防高温黏结
		T	100～250	Ep·Ag100	一般摩擦下的减摩
			250～500	Ep·Ag250	受力较大摩擦下的减摩
		L、T	Cu3～5，Ag5～8，总 8～13	Ep·Cu3Ag5	需要高温钎焊、高频焊接或导电的零件
		Y、T	Cu5～8，Ag8～12，总 13～20	Ep·Cu5Ag8	
		E、T	Cu8～12，Ag12～18，总 20～30	Ep·Cu8Ag12	
	铜及铜合金	L、T	5～8	Ep·Ag5·At	1）提高导电性，稳定接触电阻和要求高度反射率零件 2）要求插拔、耐磨零件
		Y、T	8～12	Ep·Ag8·At	
		E、T	12～18	Ep·Ag12·At	导电且受较大摩擦零件；高频导电零件
	铝及铝合金	Y、T	12～18	Ep·Ag12·At	高频导电零件
		E、T	18～25	Ep·Ag18·At	
金及硬金镀层	铜及铜合金	T	1～3	Ep·Au1；Ep·Au1hd	电器上减少接触电阻的零件
			3～5	Ep·Au3；Ep·Au3hd	导波管和多导线接线柱的接点
			5～8	Ep·Au5；Ep·Au5hd	耐磨导电零件，如电器回路条等
			8～12	Ep·Au8；Ep·Au8hd	耐蚀和耐磨的导电零件
钯镀层	铜及铜合金	T	Ag8～12，Pd1～2	Ep·Ag8Pd1	防银变色；提高无线电元件和导波管耐磨性
			Ag8～12，Pd2～3	Ep·Ag8Pd2	提高电接触元件接触可靠性；防氧化和烧伤
铑镀层	铜及铜合金	T	硬金 2～3，Rh1～2	Ep·Au2hdRh1	提高电接触元件接触可靠性；防氧化和烧伤
			硬金 3～5，Rh2～3	Ep·Au3hdRh2	1）提高电接触元件接触可靠性、耐磨性，适于低摩擦力矩零件 2）防止铜及铜合金电器接触簧片烧伤和黏结
			Ag8～12，Rh2～3	Ep·Ag8Rh2	防液体电门在氯化锂介质工作中腐蚀

表 15.2-19　黄铜、铅锡、锡铋、锌镍、镉钛镀层及铅铟、镍镉扩散镀层的厚度系列及应用范围

镀层种类	零件材料	使用条件	厚度/μm	标　志	应 用 范 围
黄铜镀层	钢	T	3～5	Ep·Cu（78）－Zn3	粘结橡胶的零件
		L	5～8	Ep·Cu（78）－Zn5	需要特殊装饰与防护的零件
		Y	8～12	Ep·Cu（78）－Zn8	防零件在 300～500℃下工作时氧化；需要特殊装饰与防护的零件
铅锡合金镀层	铜及铜合金	T	3～5	Ep·Sn（61）－Pb3·Fm	受力较小零件的减摩
			5～8	Ep·Sn（61）－Pb5·Fm	减摩；改善磨合；改善钎焊性能
			15～30	Ep·Sn（61）－Pb15·Fm	要求减摩和抗化学腐蚀零件
铅铟扩散镀层	铜及铜合金	L、T	Pb3～5 铟不规定	Ep·Pb3In·Di	改善和提高钎焊性能 常在润滑油、脂作用下轴瓦和衬套之类零件的耐磨与防护，并增加磨合性

续表 15.2-19

镀层种类	零件材料	使用条件	厚度/μm	标　志	应用范围
锡铋合金镀层	钢	L Y	3~5 5~8 8~12 12~18	Ep·Sn-Bi3 Ep·Sn-Bi5 Ep·Sn-Bi8 Ep·Sn-Bi12	要求钎焊性能好的零件 氧气系统的零件
		T	5~10	Ep·Sn-Bi5	防止渗氮
	铜及铜合金		3~5 5~8 8~12 12~18	Ep·Sn-Bi3 Ep·Sn-Bi5 Ep·Sn-Bi8 Ep·Sn-Bi12	要求改善钎焊性能的零件 防止导电零件表面氧化 氧气系统的零件
锌镍合金镀层	钢、铜及铜合金	L、T	3~5 5~8 8~12	Ep·Zn-Ni3 Ep·Zn-Ni5 Ep·Zn-Ni8；Ep·Zn-Ni8·c2C	耐大气和海洋气候腐蚀的零件 与铝及铝合金、镁合金接触零件
镉钛合金镀层	高强度钢	Y	8~12	Ep·CdTi8；Ep·CdTi8·c2C	高强度钢（30CrMnSiNi2A、40CrMnSiMoVA等）制零件；弹性零件
		E、T	18~25	Ep·CdTi18；Ep·CdTi18·c2C	
镍镉扩散镀层	钢、不锈钢	Y	Ni5~8，Cd3~5	Ep·Ni5Cd3·Di	250~500℃下钢零件的防护 要求一定耐磨性零件的防护
		E	Ni8~12，Cd3~5	Ep·Ni8Cd3·Di	

表 15.2-20　化学镀镍、锡层厚度系列及应用范围

镀层种类	零件材料	使用条件	厚度/μm	标志	应用范围
化学镀镍层	钢、不锈钢、铜及铜合金	L、T	5~8	Ap·Ni5	形状复杂和要求得到均匀镀层零件的防护与耐磨
		Y、T	8~12	Ap·Ni8	
		E、T	12~18	Ap·Ni12	零件的防护与耐磨；300~600℃下零件的耐氧化
化学镀锡层	铜及铜合金	L、Y	1~3	Ap·Sn1	形状复杂和要求镀层均匀而又不易电镀的弹性零件

表 15.2-21　常用转化膜层的厚度系列和应用范围

膜层种类	零件材料	使用条件	厚度/μm	标　志	应用范围
磷化膜层	钢	L、Y、T	不规定	Ct·Ph	1）作涂装和乳化处理的底层 2）冷镦时的润滑 3）要求绝缘和在润滑油下工作的零件 4）高强度钢（30CrMnSiNi2A、40CrMnSiMoVA等）零件防护 5）不允许电镀部位的防护 6）导管内腔和形状复杂零件的防护
钝化膜层	铜及铜合金	L、Y、E	不规定	Ct·P	1）本色钝化用于需进行钎焊零件的防护 2）彩色钝化用于涂装底层或不要求电镀零件的防护
	不锈钢	T	不规定	Ct·P	成品件；导管及容器
化学氧化膜层	钢	L、Y、T	不规定	Ct·O	1）在200℃下润滑油中工作的尺寸精度高的零件 2）要求黑色外观而又不能用其他镀覆层的零件 3）点火系统零件的抗氧化防护
	铜及铜合金	L、Y、T	不规定	Ct·O	1）要求黑色外观的零件 2）仪表内部零件 3）要求散热的零件
	铝及铝合金	L、Y、E	不规定	Ct·O	1）形状复杂零件的防护 2）铆钉、垫片零件的防护 3）涂漆（电冰箱等）的底层 4）库存材料的防护 5）点焊或胶接点焊组件的防护
	镁合金	L、Y、E	不规定	Ct·O	1）有机涂层的底层 2）工序间防锈



续表 15.2-21

膜层种类	零件材料	使用条件	厚度/μm	标　志	应用范围
镁合金阳极化膜层	镁合金	Y、E	10～20 20～40 40～60	Et·A10 Et·A20 Et·A40	1）要求耐磨性较高的形状比较简单的零件 2）涂漆的底层
硫酸阳极化膜层	铝及铝合金	L、Y E、T	不规定	Et·A（S） Et·A（S）·Cs Et·A（S）·Cl	1）一般性防护，在海上和恶劣条件下还需涂漆保护 2）气孔率不超过 3 级的铸件及形状简单对接气焊件 3）作涂装底层 4）作识别标记或特殊颜色的零件 5）要求具有装饰，或外观光亮并有一定耐磨性的零件
铬酸阳极化膜层	铝及铝合金	L、Y E、T	不规定	Et·A（Cr）	1）疲劳性能要求较高的零件 2）气孔率超过 3 级零件 3）搭接、铆接、焊接、有孔、槽、缝或形状复杂的零件 4）精度高，表面粗糙度低的零件防护 5）要求检查材料晶粒度或锻、铸加工表面质量的零件
绝缘阳极化膜层	铝及铝合金	T	不规定	Et·A（O）	1）要求有较高绝缘性能的仪表零件 2）要求有较高硬度和良好耐磨性的仪器仪表零件
硬质阳极化膜层	铝及铝合金	T	20～40	Et·A20hd	1）受力较小的耐磨零件 2）耐气流冲刷的零件 3）要求绝缘（需补充浸电绝缘清漆）的零件
			40～60	Et·A40hd	要求具有高硬度和良好耐磨性的零件
			60～80	Et·A60hd	需隔热的零件
磁质阳极化膜层	铝及铝合金	T	不规定	Et·A	1）精密仪器仪表零件的防护与装饰 2）需保持原表面尺寸精度和粗糙度，又要求有表面硬度和电绝缘性的零件
硼硫酸阳极化膜层	铝及铝合金	T	1～3	Et·A	1）对疲劳性能要求较高零件 2）气孔率超过 3 级零件 3）搭接、铆接、焊接、槽、缝、有孔或形状复杂的零件 4）精度高，表面粗糙度低的零件
磷酸阳极化膜层	铝及铝合金	T	不规定	Et·A（p）	1）需要胶接的铝合金零件的防护 2）铝合金电镀的底层
钛及钛合金阳极化膜层	钛及钛合金	E、T	不规定	Et	1）转动配合中耐磨、耐擦伤，尤其与碳化钨制品转动配合的零件 2）用于胶接或涂装的底层 3）提高与铝合金、不锈钢等多种金属材料接触的耐蚀能力 4）要求绝缘的零件

4　涂装技术的设计与选择

在金属防腐蚀的方法中，有机涂装层是应用最广的保护层，其中的一个重要原因是当保护层遭破坏后，可较为方便地进行补涂或更换。在进行有机涂装系统设计时，首先应详细了解被涂装产品（构件）的材料种类、环境条件、使用要求、损伤形式、失效机理以及结构和施工特点，在对其进行仔细分析和评估的基础上，按下述原则正确设计和选择涂层体系、涂料和涂装工艺。

4.1　涂层体系的设计和涂料的选择原则

（1）根据涂层类型和性能要求确定涂层体系和涂料

1）装饰性涂层　装饰性涂层可按一般装饰性涂层和高级装饰性涂层进行设计和施工。前者如用于一般汽车、仪器仪表、家用电器和家具，要求涂层漂亮、色泽鲜艳，具有良好的耐候性和耐潮湿性，允许有细小缺陷；后者如用于高级轿车、高档家具和室内艺术品，要求漆膜坚硬、有优良的耐候性和耐潮湿性，无肉眼可见的缺陷。根据对装饰性能的要求确定涂层的层数、厚度，从光泽、丰满度、鲜艳性、耐候性等对工件的适应性上选择合适的涂料。

2）防护涂层　对于一般性防护涂层，如用于矿山机械、建筑桥梁及室外管道，要求有优良的耐酸、碱、电介质等腐蚀的能力和一定的力学性能；而对于重防护涂层，如用于海船、水下和地下管网、化工设备、码头及海上设备，要求具有极优异的耐海水、多种化学物质等腐蚀的能力。根据对防护性能（如耐盐雾性能、耐湿热性能、耐酸碱及化学物质性能）的要求，以及力学性能（如耐冲击性、韧性、硬度、附着力）要求，来选择涂料，确定其涂层结构及厚度。

3）防护装饰性涂层　对于一般性防护装饰性涂层，如用于载货汽车、农机、和一般机器设备，在其装饰性上与普通装饰性涂层要求相当，但必须具有良好的耐蚀性。

对于高级防护装饰性涂层，如用于轿车、面包车、高档摩托，除具有高级装饰性涂层的要求外，还应有良好的耐候性和耐湿热温变等性能。

涂层体系的一般选择如下：

一般装饰性涂装仅涂双层面漆。



一般防护装饰性涂装为底漆，2～3道面漆。

中级涂装为底漆、中涂及双层面漆，或高质量底漆加双层面漆

高级涂装为底漆、中涂、双层面漆及罩光。

根据所选涂料的性能、质量情况，在保证涂装质量的情况下可简化涂层体系，减少层次。

一般涂层的防护能力和耐久性随膜厚的增加而增长，通常油性涂料一道涂层的厚度约为30～35 μm，合成树脂系列涂料一道涂层的厚度约为25～30 μm，无溶剂涂料和特殊的厚浆涂料所得到的一道涂层的厚度约在50～60 μm和100 μm以上。应参照工程上已有的成功经验和新型有机涂料特性，设计和选择涂层体系及其厚度匹配。不同用途涂装层应控制的总厚度参见表15.2-22。

表 15.2-22　不同用途涂装层的应控制的总厚度

μm

涂层类别	应控制的总厚度	涂层类别	应控制的总厚度
一般性涂层	80～100	耐磨耐蚀涂层	250～300
装饰性涂层	80～100	超重耐蚀涂层	300～500
耐蚀涂层	100～150	高固体分涂层	700～1 000
重耐蚀涂层	150～300		

涂层的耐久性一般可根据涂层的理化性质及其随时间的变化来估计。作为涂层材料所要求的理化性质，主要是对材料的附着性，吸水性、氧、水气的透过率等。就金属基材而言，按涂料对其附着力的大小，可将其排列为：镍＞钢＞铜＞黄铜＞铝＞锡。钢铁几乎对所有类型的底漆都能适用，而镁铝件及其合金通常采用以铬酸锌为基体的钝化底漆。对铝件及镀锌件绝不能用红丹颜料为底漆，否则会引起电化学作用，使附着力下降。不同涂料的理化性质数据多数可在有关资料中查找。

(2) 涂层应有良好的配套性

在涂装施工中，很少采用单层涂层，一般至少是底漆与面漆，对于有装饰要求的不平整表面往往需要在底漆上加腻子，要求更高的还需要中涂层及最后罩清漆。设计的涂层体系，应保证底、中、面漆之间具有良好的层间附着力，第二道漆对第一道漆无咬底现象，各层之间应有相同或相近的热膨胀系数。具体来讲应按照以下配套性原则选择涂料：

1) 烘干型底漆与烘干型的面漆配套；自干型底漆与自干型的面漆配套；同类树脂底漆与面漆配套。

2) 当选用强溶剂的面漆时，如硝基漆、过氯乙烯漆等，底漆层必须能耐强溶剂而不被咬起，如环氧底漆。

3) 底漆和面漆应有大致相近的硬度、伸张程度。硬度高的面漆与硬度很低的底漆配套，常发生起皱的毛病。

4) 底漆的油度比面漆的油度要短一些，否则面漆的耐候性差，并且底面漆干燥收缩不同，易造成各层龟裂。

5) 采用多层异类涂层时，往往应采用过渡的中间层使底层和面层结合良好。如过氯乙烯漆与硝基漆没有结合力，不能配套，若以热塑性丙烯酸漆为中间层则可以配套。

底漆与面漆的正确配套使用，见表15.2-23。

表 15.2-23　底漆和面漆的配套

底漆名称	面漆名称									
	油脂漆	酚醛漆	沥青漆	醇酸漆	氨基漆	硝基漆	过氯乙烯漆	丙烯酸漆	环氧漆	聚氨酯漆
油脂底漆	√	√		√						
酚醛底漆		√	√	√	√	√	√			
沥青底漆			√							
醇酸底漆		√	√	√	√	√	√		√	
氨基底漆					√					
硝基底漆						√				√
过氯乙烯底漆							√	√		√
丙烯酸底漆						√	√	√		
环氧底漆		√	√	√	√	√	√	√	√	√
聚氨酯底漆										√

(3) 从节能、节资、环保要求方面选择涂料

在满足涂层的性能要求和涂层体系配套性的条件下，应从有利于环保，节省能源、资源和资金方面选择涂料。

1) 选用对环境无污染或少污染的涂料　溶剂型涂料对环境造成的污染和对人员造成的危害是不可忽视的。从环保出发，应尽量选择无污染或少污染的涂料。水性涂料以水为分散介质，无毒，其应用日益广泛，已成为涂料发展的必然趋势。粉末涂料、无溶剂涂料和高固体分涂料对于减少环境污染和对人体的危害起了很大作用，其采用日益增多。

2) 选用节省能源和资源的涂料　从涂料性能来讲，同类涂料，一般是烘干型比自干型好，但烘干需要烘干设备，能源消耗大，而采用自干既省能源，施工也方便。目前许多涂料，如电泳漆、粉末涂料、各种烤漆均需烘烤成膜。选择低温、快速成型或自干型涂料是节能的主要途径，也是涂料研究的重要内容。就省资源而言，电子束固化涂料、紫外线固化涂料以及高固体分涂料均属省资源涂料，但其品种少，正处于发展中。

3) 选用长效型涂料　普通涂料漆膜易损坏，寿命短，频繁的维护施工对于室外大型设备和构筑物尤为不便。选择长效型涂料，如新型的玻璃鳞片涂料及其他各种重耐蚀涂料等，使用寿命10年以上，可大大延长涂膜的维护周期，提高其经济效益和社会效益。

4) 选择简化施工工艺的涂料　为方便施工，提高经济性，应考虑选择室温固化涂料；底、面合一涂料（即施工一道，既可形成底漆膜，又可形成面漆膜）；对前处理要求低的涂料（如带锈底漆，带锈带水施工的涂料）；特殊环境固化的涂料（如低温干燥涂料，水下固化涂料）；一次成型的美术漆；一次涂装就能达到需要厚度的涂料等。

4.2　涂装工艺的选择原则

1) 涂装方法的选择　涂装方法一般根据涂料的物性、施工性能和被涂物的类型、形状、大小及生产方式等确定。其合适与否直接影响涂层的质量、涂装效率和涂装成本。各种涂装方法及其适应性如表15.2-24所示。



表 15.2-24　各种涂装方法及其适应性

涂装方法	操作方式	适用的涂料	适用范围	作业效率	设备投资	特　征
刷涂	使用刷子	挥发慢黏度较高的涂料，如调合漆、磁漆、沥青漆等	一般适用于低级涂装	低	最小	一般
空气喷涂	压缩空气雾化喷涂	挥发较快的涂料，各种黏度的涂料经调正后均可使用	均适用	高	中	膜厚较均匀
高压无气喷涂	涂料经高压雾化后的喷涂	挥发性较慢，固体份含量较高的涂料	适用于大中型工件，不适合高级装饰性涂装	高	中	能涂厚膜，但不易均匀
静电喷涂	涂料经静电及空气辅助雾化或高速离心雾化	挥发较快的涂料，一般适合于中涂层及各类面漆	非导电表面不适用	高	大	省漆，膜厚均匀，表面质量好
淋涂	将涂料淋到被涂物上	挥发快，触变性小的涂料	适于中小型形状简单的物体	高	中	省漆，膜厚不均，表面质量差
浸涂	将被涂物浸入涂料	挥发性慢塑性流动的涂料，如沥青漆、水性漆等	适用于中小型形状简单的物体	高	中	省漆，膜厚不均，表面质量差
电泳涂装	将被涂物浸入水性漆中，接通直流电涂装	电泳涂料	各种形状均可，不适合特大型工件	高	大	省涂料，膜厚均匀，表面质量好
粉末涂装	靠静电或流化法涂布粉末涂料	各种粉末涂料	形状较简单的中小型工件	中	中	无稀料，能涂厚膜
转动涂漆	将被涂物装入盛有涂料的容器中转动容器涂装	挥发快、黏度低、流动性好的涂料	形状复杂的小件	中	中	省漆，涂布均匀

2）漆前表面处理的选择　涂装工艺一般分为漆前表面处理、涂装和漆膜干燥三个步骤。漆前表面处理方法应视被处理物的表面状况和涂层类型而定，一般选择工艺为：

普通装饰性涂装　脱脂及除锈。

普通防护装饰性涂装　脱脂、除锈及磷化处理。

高级涂装　脱脂、除锈、表面调正、磷化及钝化处理。

表面处理可用喷淋式、浸泡式和浸喷结合式，其中以浸喷结合式为最好。一般形状简单没有内腔覆层结构的工件可用喷淋式；比较干净的表面且有覆层结构的可用浸泡式；表面污染较重的多用浸喷结合式。为了节省能源，表面处理多用常温或中温。

3）涂装作业方式的选择　涂装的作业方式依据产量、被涂物形状及质量要求而定，产量高的多用流水作业，进行自动或半自动涂装。形状复杂的工件可用半自动与人工喷涂相结合。为节省涂料可采用静电喷涂。

编写：徐滨士（装甲兵工程学院）
朱绍华（装甲兵工程学院）



第3章　复合表面技术的设计与选择

1　复合表面技术设计与选择原则

1.1　概述

科技的进步和设备的发展对各种机械设备零件性能的要求愈来愈高，对一些在高速、重载、高温和严重腐蚀介质等条件下工作的零件表面的性能要求尤为苛刻。原来的单一的表面技术由于其固有的特点和局限性，往往不能满足这些苛刻要求，因而出现了将两种或多种表面技术以适当的顺序和方法加以组合，或以某种表面技术为基础制造复合涂层（镀层、膜层）、复合改性层或表面复合材料的一些技术，即复合表面技术。实践证明，这些复合表面技术能够发挥不同种表面技术或不同种涂层材料的各自优势，取长补短，有机配合，可以得到最优的表面性能和最佳的使用效果。复合表面技术又被称做第二代表面技术，它是发展一系列高新技术的重要工艺保障，是当前表面工程的重要研究方向。

有关复合表面技术的含意、范围和分类，目前尚无统一认识。很多人认为，复合表面技术应主要指不同技术的复合，但因复合的目的主要是为了获得高性能的复合材料表面及综合改性表面，因而能制备复合材料的其他现代表面技术也应包括在内。本章仅按增强耐磨、耐蚀及自润滑等性能分类，列举一些复合表面技术的应用实例，或具有广阔应用前景的研究成果。在内容上，本章重点讨论各类复合材料表面及综合改性表面的设计、选择与制备特点，主要性能和应用场合，对于具体的复合表面技术，仅概略介绍一些具有明显特点或不很常见的工艺方法。本章的按侧重增强某一方面性能进行的分类是很粗略的，因为耐磨与减摩，耐蚀与耐腐蚀磨损，耐磨与耐高温腐蚀磨损等在分类上和服役效果上是难以分开的。由于运用复合表面技术制备的表面多具有较高的综合性能，因而下面列举的运用复合表面技术制备的各种表面，很多都兼有耐磨、耐蚀、自润滑性能中的两种甚至三种优势。

1.2　复合表面技术设计与选择原则

在进行复合表面技术设计与选择时，主要应考虑以下原则：

1）环境适应原则　运用复合表面技术制备的表面，必须适应服役环境的要求。应根据涂层受力状态如冲击、振动、滑动及其载荷大小，摩擦与润滑状态，工作介质如氧化气氛、腐蚀介质的成分、含量、温度及其变化状况，可能发生的失效类型等，设计涂层（表面）应具有的耐磨、耐蚀、耐氧化、绝热、绝缘或其他性能，并同时设计涂层厚度、结合强度、尺寸精度、表面粗糙度等参数。

如处于摩擦状态的表面，必须考虑与对偶件的匹配性。各种材料表面与不同对偶组成摩擦副时，其呈现出的摩擦学特性和润滑效果是不同的，如匹配不合理，摩擦系数会很大，耐磨性会很差，并将发生黏着磨损等现象。经验表明，在对偶摩擦表面的黏着性倾向方面，塑性材料比脆性材料大；单相金属比多相金属大；互溶性大的材料（相同的金属或晶格类型和电化学性能接近）比互溶性小的材料大；金属中单相固溶体比化合物大；金属－金属组成的摩擦副比金属－非金属摩擦副大。

2）涂层与基材匹配原则　在延展性较好的基材表面涂敷耐磨减摩涂层时，涂层与基材在弹性模量、热膨胀系数、化学和结构上的合理匹配，不仅能使镀层内和界面区的应力减小，而且会增大涂层与基体的结合强度。

当涂（膜）层－基体受外力作用时，膜－基体系在弹性模量上的差异将导致其界面应力的不连续。若涂层的弹性模量比基材的大，涂层内将会产生较大的应力，如高速钢基材的弹性模量比 TiC 镀层的小，在加载时会产生较大的应力，而 WC 基材的弹性模量比 TiC 涂层的大，故在加载时涂层中产生的应力就较小。

涂层的热膨胀系数应稍大于基材，以使在温度升高时不造成太大的张应力。若基材的热膨胀系数比涂层的大，张应力会随着温度的升高而增大；若基材的热膨胀系数比涂层的小，则随着温度的升高压应力会增大。

涂层与基材在结构和化学上的合理匹配，能得到较低的界面能和较高的结合强度。理论上分析，涂层与基材的结合强度是两者的内聚能与界面能之差。两者的内聚能越大，结合强度也越高。如果涂层与基材在结构上的一致性好，化学亲和力大，则两者结构匹配、界面能低、结合强度高。如 TiC 与 WC 可以生成无限固溶体，因而 TiC 镀层与 WC 基材间有很强的结合力。TiC 与 Al_2O_3 的化学亲和性也很强，所以通常用 TiC 作为 Al_2O_3 镀层与 WC 基材的中间层。

复合表面技术中的梯度涂层、多层涂层和复合涂层能有效改善单一涂层的硬度－韧性的矛盾以及膜－基结合强度不高等缺陷。为解决匹配性差的问题，可选用有互溶性的材料相组合，如 TiN、TiC 及 Al_2O_3。亦可用具有结合界面而使层间得到足够强的键合的材料相组合，如 TiC 或 TiN 和 TiB_2。在多层涂层中最内层应与基材结合良好，中间层应有足够的硬度和强度，表层则起到耐磨和减摩的作用。在复合镀层中存在大量的低能界面，因而其结合强度、韧性和耐磨性均比单相镀层好。

3）性能组合原则　运用复合镀、热喷涂、表面粘涂等方法可制备各种功能的复合材料。复合材料具有优异的综合性能。例如碳纤维与树脂通过复合，不仅可以获得比铝合金和普通钢高得多的比强度和比模量，而且保持了碳和树脂的耐腐蚀、减摩、耐磨和自润滑特性。按强化相存在的形态复合材料分为纤维复合材料、层叠复合材料、细粒复合材料和骨架状复合材料等。按不同方向的性能差异程度可分为各向同性和各向异性复合材料。各种材料的科学组合将同时影响磨损、腐蚀机理及其相应性能。

高聚物复合材料通常是硬相分布于软塑料基体中，各组成相的性能及摩擦的工况条件对复合材料的磨损机理起着决定性作用。当硬相对塑料基体的犁沟和切削作用不大时，复合材料的耐磨性与硬度符合混合规律。其体积磨损率 W 满足以下公式：

$$W = \frac{K\sigma}{H_\alpha f_\alpha + H_\beta f_\beta} \tag{3.15-1}$$

式中，σ 为正应力；H_α、H_β 分别为 α、β 相的硬度值；f_α、f_β 分别为 α、β 相占有的体积百分比；K 为磨损系数，通常受到塑性变形、犁沟和切削作用、微裂纹成核传播等因素的影响。

当硬相为网状脆性组织时，硬相对基体起着支撑作用，能阻止软相的变形和犁沟与被切削，可使复合材料的耐磨性接近硬相的水平。当硬相为弥散粒子的情况下，正应力小于临界断裂应力，在犁沟宽度小于粒子尺寸时，也会有好的耐磨性。



强化相中纤维强化的耐磨性优于颗粒强化，长纤维（纤维纵向尺寸与横向尺寸之比大于 20 ~ 100）强化的耐磨性优于短纤维，此时复合材料的耐磨性与组织结构的各相异性有着密切关系。对耐磨性好的基体组元，强化相的作用不大，而对易磨损的基体组元（如 PTFE 等），强化相可使磨损率大大降低。

金属基复合材料通常也是硬相分布于软基体中，但耐磨性却不一定符和混合规律。其原因有内部存在残余应力，强化相与基体交界面上存在着相互作用，强化相尺寸、形貌等不一致等。由于磨损机理主要是薄层的塑性变形和断裂，所以影响其耐磨性的主要因素往往不是材料的硬度（有时硬度过高反而会降低材料的耐磨性），而是硬颗粒与基体界面的结合强度。金属基纤维增强复合材料的磨损和摩擦系数也有明显的方向性。纤维轴向与滑动方向一致时的摩擦系数最小，垂直时最大，如 B 纤维强化的 Pb 基复合材料。复合材料的致密性对磨损也有影响，如在研究 TiB_2 纤维强化的 Fe 基复合材料时发现，在磨料磨损的条件下，含 5%孔隙率的材料的磨损为无孔隙的 2.7 倍。

金属基复合材料的摩擦学特性和物理、化学、力学性能受强化相与基体界面作用的影响十分明显。例如化学镀Ni - P合金的结构与 P 含量有关，晶态的低 P 合金具有较高的耐磨性，而非晶态的高 P 合金的耐磨性差，这是因为非晶态结构原子间的结合力小的缘故。如果将化学沉积 Ni - P 合金镀层在低于或（和）高于 390℃的温度下加热处理到相同的硬度，发现低于 390℃处理后的磨损体积明显大于 390℃以上处理的磨损体积。低 P 的 Ni - P 合金镀层在加热时，晶态固溶体硬度增加，耐磨性也随之变好，至 390℃时耐磨性为最好；高 P 镀层加热时除了固溶体外，还有化合物 Ni_3P 析出，成为机械混合物。在 390℃以下加热时，硬度虽然降低，但由于 Ni_3P 相的尺寸变大耐磨性却有所提高。实践表明，Ni_3P 相的尺寸较大的组织具有较好的耐磨性。在相同硬度下两相机械混合物组织的耐磨性比单相固溶体好。

4）协同原则　在研究固体润滑剂的润滑性能与磨损寿命时发现，单质固体润滑剂中加入另一种（或几种）固体润滑剂，甚至加入非润滑剂物质后，能明显改善其摩擦学特性，这种增强了的润滑效果称为协同效应。例如当石墨与 MoS_2 的质量比为 5∶1 时，其体系的磨损率最低。如果再加入 ZnS 和 CaF_2，则磨损率更低。LaF_3 与 MoS_2 间存在协同效应，这是由于 LaF_3 具有抑制 MoS_2 氧化的作用，可以形成 $MoS_2 \cdot nLaF_3$ 结构，夺去了 MoS_2 与氧和水键合的机会，但又不破坏 MoS_2 的层状结构。二正丁基磷酸铈（BuC）与 MoS_2、石墨间也存在协同效应，BuC 可阻止空气与 MoS_2 的作用，同时也使石墨与被 BuC 钝化的金属表面的电化学作用受到了抑制，从而可大大改善润滑膜的摩擦学性能和耐蚀性能。在 PTFE 中加入 30%的极性石墨可使其磨损率下降到纯 PTFE 的 1/80 ~ 1/100，但摩擦系数增大了；在 Pb - 石墨体系中加入少量的强氧化剂 $KMnO_4$，该体系便具有良好的润滑性能；在石墨系润滑剂中加入 NaF 能使其在高温下具有良好的耐磨性。一些氧化物与氟化物复合具有协同效应。如 NiO - CaF_2 和 ZrO_2 - CaF_2 的等离子喷涂涂层在 500 ~ 930℃的范围内都具有良好的摩擦学性能。

2　以增强耐磨性为主的复合表面技术

2.1　电镀、化学镀复合材料

复合材料是由两种或多种均匀相结合在一起而构成的多相混合物。它经常具有各个单相所不能获得的独特性能。采用电镀或化学镀的方法，使金属和不溶性固体微粒共沉积，可以获得各种微粒弥散金属基复合镀层。

（1）基质金属与固体微粒分散相的选择

复合镀层的性能主要取决于基质金属和固体微粒。表 15.3-1 列出了目前国内外曾用于复合电镀的基体金属和固体微粒。

表 15.3-1　复合电镀的基质金属和分散粒子

基质金属	分　散　粒　子
Ni	Al_2O_3，Cr_2O_3，Fe_2O_3，TiO_2，ZrO_2，ThO_2，SiO_2，CeO_2，BeO_2，MgO，CdO，金刚石，SiC，TiC，WC，VC，ZrC，TaC，Cr_3C_2，B_4C，BN（α，β），ZrB_2，TiN，Si_3N_4，WSi_2，PTFE，$(CF)_n$，石墨，MoS_2，WS_2，CaF_2，$BaSO_4$，$SrSO_4$，ZnS，CdS，TiH_2，Cr，Mo，Ti，Ni，Fe，W，V，Ta，玻璃，高岭土
Cu	Al_2O_3（α，γ），TiO_2，ZrO_2，SiO_2，CeO_2，SiC，TiC，WC，ZrC，NbC，B_4C，BN，Cr_3B_2，PTFE，$(CF)_n$，石墨，MoS_2，WS_2，$BaSO_4$，$SrSO_4$
Co	Al_2O_3，Cr_2O_3，Cr_3C_2，WC，TaC，ZrB_2，BN，Cr_3B_2，金刚石
Fe	Al_2O_3，Fe_2O_3，SiC，WC，B，PTFE，MoS_2
Cr	Al_2O_3，CeO_2，ZrO_2，TiO_2，SiO_2，UO_2，SiC，WC，ZaB_2，TiB_2
Au	Al_2O_3，Y_2O_3，SiO_2，TiO_2，ThO_2，CeO_2，TiC，WC，Cr_3B_2，BN，$(CF)_n$，石墨
Ag	Al_2O_3，TiO_2，BeO，SiC，BN，MoS_2，刚玉，石墨，La_2O_3
Zn	ZrO_2，SiO_2，TiO_2，Cr_2O_3，SiC，TiC，Cr_3C_2，Al
Cd	Al_2O_3，Fe_2O_3，B_4C，刚玉
Pb	Al_2O_3，TiO_2，TiC，BC，Si，Sb，刚玉
Sn	刚玉
Ni - Co	Al_2O_3，SiC，Cr_3C_2，BN
Ni - Fe	Al_2O_3，Eu_2O_3，SiC，Cr_3C_2，BN
Ni - Mn	Al_2O_3，SiC，Cr_3C_2，BN
Pb - Sn	TiO_2
Ni - P	Al_2O_3，Cr_2O_3，TiO_2，ZrO_2，SiC，Cr_3C_2，B_4C，PTFE，BN，CaF_2，金刚石
Ni - B	Al_2O_3，Cr_2O_3，SiC，Cr_3C_2，金刚石
Co - B	Al_2O_3，Cr_2O_3，BN

耐磨复合电镀层多以镍为基质金属，也可以用铁、铬、镍合金等为基质金属。使用的固体微粒常用各种氧化物、碳化物、氮化物、硼化物等陶瓷粉末；耐磨化学复合镀最常见的体系是 Ni - P/SiC 和 Ni - P/金刚石。复合镀层耐磨性提高的主要原因是加入的固体微粒的耐磨性能比基质金属高，且微粒能够弥散强化基质金属镀层，并使镀层能保持一定的延性和韧性。

（2）复合镀层的摩擦学性能

1）电镀镍、钴、铁基复合镀层　以镍、镍基合金、钴、铁等为基质金属，以碳化硅、碳化钨、三氧化二铝等为硬质分散相的复合镀层具有高的硬度和耐磨性。如氨基磺酸盐镀镍溶液加入 1 ~ 3 μm 的 SiC 微粒，获得的 Ni—SiC（2.3 ~ 4.0 重量%）复合镀层，用于发动机气缸内壁，缸壁的磨损量为普通铁套气缸的 60%；电镀 Ni—SiC 复合镀层的耐磨性比普通镀镍层提高 70%；Co—Cr_3C_2 复合镀层在 800℃以下仍能保持高的耐磨性，在 400 ~ 600℃时其耐磨性远优于镍基复合镀层。图 15.3-1 为几种钴基和镍基复合镀层的高温耐磨性能。



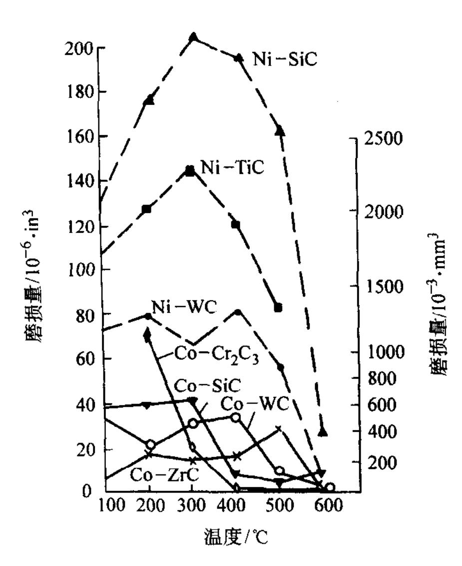
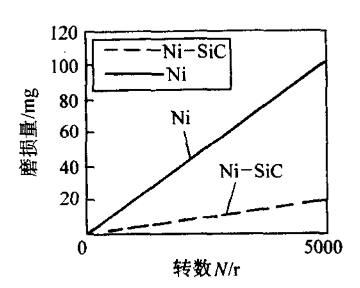
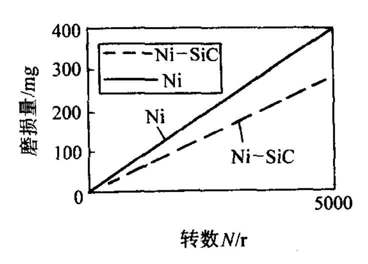


图 15.3-1 几种钴基和镍基复合镀层的高温耐磨性能

图 15.3-2 为电镀镍-碳化硅复合镀层与镍层耐磨料磨损性能比较。Ni-SiC 复合镀层的耐磨性比镍层有很大提高，而且随摩擦时间的增加效果更为明显。图示试验分别采用软磨轮 CS-10 和硬磨轮 H-10 进行，前者代表擦伤型磨料磨损，后者代表犁沟型磨料磨损。



(a) CS-10 磨轮试验（Taber 试验机）



(b) H-10 磨损试验（Taber 试验机）

图 15.3-2 电镀镍层及 Ni-SiC 复合镀层磨料磨损试验结果

固体微粒在镍基复合镀层中的含量对镀层的耐磨性影响较大。图 15.3-3 表明，电镀 Ni-SiC 复合镀层的耐犁沟磨料磨损和耐擦伤磨料磨损能力均优于电镀镍层，且随 SiC 含量的增加而逐渐提高，但前者的变化不如后者显著。

复合镀铁在农机、交通、矿山设备的修复上应用较多，如用于轴类零件、内燃机气缸套及犁铧的表面强化与修复。$Fe\text{-}Al_2O_3$ 和 $Fe\text{-}B_4C$ 是较早开发的镀种。Al_2O_3 和 B_4C 的粒度一般为 3 ~ 7 μm，添加含量为 30 ~ 55 g/L。复合镀铁层的硬度为 900 ~ 1 000HV，其耐磨性对比见图 15.3-4。

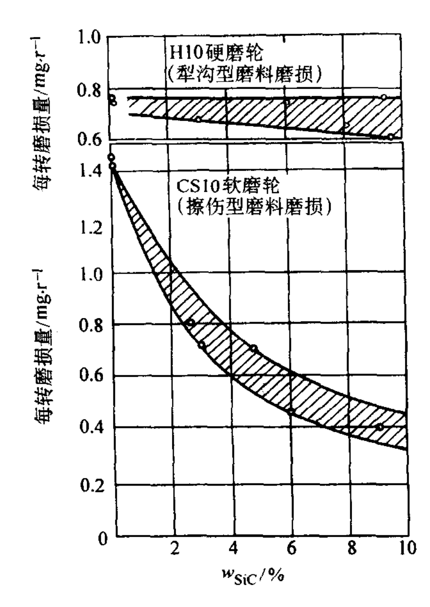


图 15.3-3 SiC 含量对 Ni-SiC 复合镀层耐磨性的影响

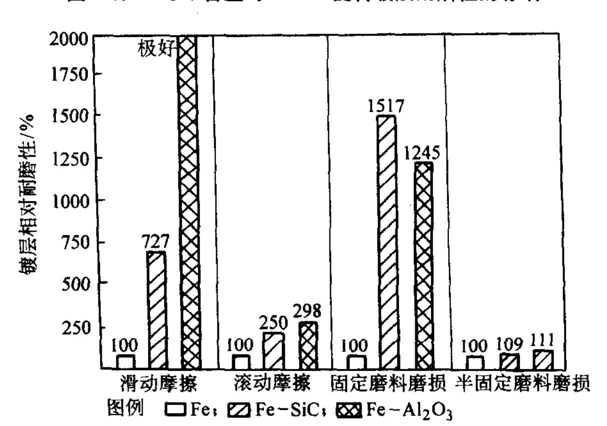


图 15.3-4 复合镀铁层在不同磨损工况下的相对耐磨性

将 TNT/RDX（50/50）混合炸药在容器中爆炸，可制成含金刚石（27% ~ 30%）、石墨和无定形碳的纳米级金刚石粉。其颗粒大小为 3 ~ 15 nm，用混合酸处理后可得到纯度为 90%以上的金刚石粉。将不同含量的金刚石粉与快速镍溶液混合后，用电刷镀方法制备了不同含量的纳米金刚石复合镀层。对镀层的测试和分析得出：该复合镀层具有极好的耐磨减摩性能，在镀液中金刚石粉含量为 5 ~ 50 g/L 范围内，其耐磨减摩性能随纳米金刚石粉含量的增加而提高。在含量为 50 g/L 时，镀层耐磨性比纯镍镀层提高了两倍，摩擦系数降低了 40%。金刚石粉的加入使镀层呈非晶化趋势。

装备再制造技术国防科技重点实验室董世运等人，在 30CrMnSi 基材表面制备了快速镍刷镀层和 $Ni\text{-}Al_2O_3$（n-纳米粒子）、$Ni\text{-}SiO_2$（n）、Ni-SiC（n）、$Ni\text{-}TiO_2$（n）和 Ni-金刚石（n）五种纳米颗粒复合刷镀层，并研究了镀层的性能和强化机制。镀层性能测试表明，纳米颗粒复合刷镀层的硬度是快速镍刷镀层的 1.5 ~ 1.7 倍，耐磨性是 1.4 ~ 2.5 倍，抗接触疲劳寿命提高到 10^6 周次（详见第 13 篇）。

2）化学镀镍磷复合镀层　通过对磷含量和后续热处理温度的控制，化学镀镍磷复合镀层的性能能够在较大程度上予以调整，可使其兼备较高的耐磨性和耐蚀性。

表 15.3-2 列出了几种硬粒子复合进入化学镀 Ni - P 层中后的镀层耐磨性（用 TWI—Taber 指数表示），并与其他耐磨镀层进行了对比。



表 15.3-2　不同化学镀镍磷复合镀层的耐磨性

镀层种类	热处理	硬度 HV	TWI①
Ni－P	—	500	12～13
Ni－P	190℃ 3 h	580	8.6
Ni－P	370℃ 1 h	1 100	7.5
Ni－P－SiC	—	570	2.6～3.9
Ni－P－SiC	190℃ 3 h	—	1.3
Ni－P－SiC	370℃ 1 h	1 400	0.3
Ni－P－B_4C	—	890	2.1～2.3
Ni－P－B_4C	190℃ 3 h	—	1.7
Ni－P－B_4C	370℃ 1 h	970	0.1
Ni－P－TiC	—		2.5
Ni－P－WC	—		3.4～5.3
Ni－P－BC	—		6.3
Ni－P－Cr_3C_2	—		7.8
Ni－P－金刚石	—		2.0
铝硬阳极化	—		3.3
硬铬	—		2.0

① TWI—Taber 指数，1 000 转下的磨损 mg 数，用 CS—10 橡胶辊对磨，负载 1 kg。

表 15.3-3 是不同配副材料与 Ni-P-SiC 复合镀层对磨的试验结果。在油润滑条件下与硬面涂层（硬铬、Ni-P-SiC）对磨的摩擦系数和磨损量都很理想。其中化学镀 Ni-P-SiC 复合镀层与化学镀 Ni-P-SiC 复合镀层组成摩擦副时，摩擦系数极小，耐磨性也好，这是一个有意义的现象，因为它背离了同种金属材料摩擦时一般有严重黏着趋势且摩擦系数和磨损量大的规律。

表 15.3-3　化学镀 Ni-P-SiC 复合镀层的摩擦系数和磨损量

环		块		摩擦系数				磨损失重/mg	
镀层	硬度 HV	镀层	硬度 HV	静态		动态			
				起始	终止	起始	终止	环	块
Ni-P-SiC	1 300	无	280～300	—	—	0.13	0.13	0.1	5.1
Ni-P-SiC	1 300	Ni－P	870	0.16	0.13	0.1	0.1	0.0	6.4
Ni-P-SiC	1 300	硬铬	1 000	0.15	0.10	0.07	0.07	0.5	1.1
Ni-P-SiC	1 300	Ni－P－SiC	1 300	0.1	0.07	0.09	0.06	0.2	0.2

注：LFW—1 测试，测试条件：F_n＝666.4 N，v＝72 r/min，磨 5 000 r，块材料为 SAE01 钢（美国钢号），环材料为 SAE4620 钢（美国钢号），镀层厚度 25 μm。

图 15.3-5 是化学镀 Ni-P-SiC 复合镀层与 Ni-P 镀层擦伤型磨料磨损时的耐磨性随热处理温度的变化曲线。可以看出，Ni-P 镀层在较低热处理温度（200℃）下磨损量较大，随着热处理温度的升高磨损量减小，在 650℃热处理下耐磨性最好；而 Ni-P-SiC 复合镀层在 350℃热处理后磨损较小，热处理温度超过 400℃磨损量加大。

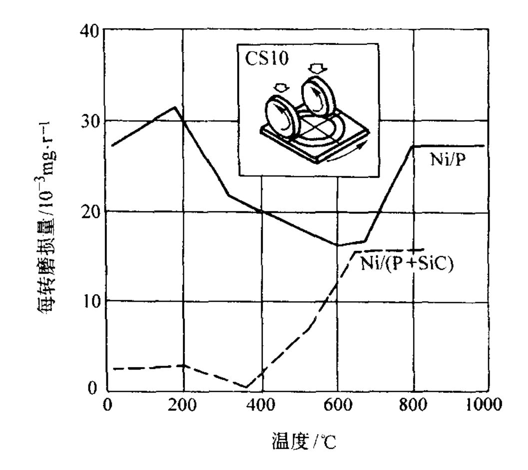


图 15.3-5　热处理温度对化学镀 Ni-P-SiC 复合镀层与 Ni-P 镀层耐磨性的影响
（Taber 磨损试验机）

表 15.3-4 是 Ni-P-Si_3N_4 复合镀层与离子渗氮层等强化方法的耐磨性对比试验结果。试验在 Amsler 磨损试验机上进行，对磨副是合金铸铁。工艺条件是：油润滑，载荷 50 kg，速度 185 r/min，时间 3 h。

表 15.3-4　Ni-P-Si_3N_4 等强化层的磨损量

试　验	状　态	平均磨损量/mg
Ni－12.5%P	镀态	6.4
Ni－12.5%P	400℃，1 h	3.8
Ni－9.7%P－3.9% Si_3N_4	镀态	2.4
Ni－9.7%P－3.9% Si_3N_4	400℃，1 h	1.5
离子渗氮	—	3.5
挤渗 SiC	—	1.6
Ni－10.2%P－4.6% Si_3N_4	400℃，1 h	0.86
Ni－10.2%P－4.6% Si_3N_4	600℃，1 h	0.73
Ni－10.2%P－19.7% Si_3N_4	400℃，1 h	0.16

金刚石具有极高的硬度，在选择耐磨复合镀层时人们自然会考虑它。表 15.3-5 是 Ni-P、Ni-B 基材复合金刚石等粒子的磨损试验结果。数据表明，在 Ni-B 基镀层中，金刚石复合镀层耐磨性比不加粒子的镀层或加入 Al_2O_3、SiC 的镀层优越得多，但天然金刚石复合镀层的耐磨性远不如人造金刚石镀层。合成金刚石化学镀层耐磨的原因在于它表面的非催化活性、表面粗糙、有较多边缘及棱角易于在镀层生长过

表 15.3-5　化学镀 Ni-B（P）-金刚石复合镀层耐磨性

镀层材料	试验时间/min	磨损率/μm·h^{-1}
Ni－B	1/30	23 000
Ni－B－9μm 多晶人造金刚石	85	5.1
Ni－B－9μm 天然金刚石	85	10.2
Ni－B－9μm 金刚石 B①	85	13.1
Ni－B－8μmAl_2O_3	9	109
Ni－B－10μmSiC	5	278
Ni－P－1μm 多晶人造金刚石	2	378
Ni－P－1μm 天然金刚石	2	732

① 金刚石 B 按美国专利 2.947.608～2.947.611 制造。

程中被包裹住，而光滑的天然金刚石就没有这个优点。人造金刚石价格便宜，容易控制尺寸，这使其更具市场前景。施镀金刚石的前处理很重要，尤其是合成产品，必须依次用浓 HNO_3、HCl 及 H_2SO_4 处理，溶去生产过程中可能混入的杂质，特别是具有活性的金属 Ni、Co、Cu、Fe 等，然后漂洗，干燥备用。金刚石的粒度以 1～6 μm 为宜。

复合镀层耐磨性与其粒子尺寸有关。Yamline 耐磨试验结果表明，Ni-B 多晶金刚石复合镀层在粒子含量为 20%（体积），试验时间为 85 min 的情况下，对应粒子平均尺寸为 5、9、22 μm 时的磨损率分别为 6.2、5.1、3.4（μm/h），粒子尺寸以 9～22 μm 为佳。也有试验证明，片状铝粉比球状铝粉效果好。

王正平等人作了 Ni-P-Si_3N_4(n)纳米粒子化学复合镀工艺优化及镀层性能测试。正交试验指出，镀液中 Si_3N_4（n）含量为 1.0 g/L 时，镀层综合性能最佳。镀层经过热处理后硬度有明显提高（见图 15.3-6），500℃热处理后，硬度可达 1 265HV。

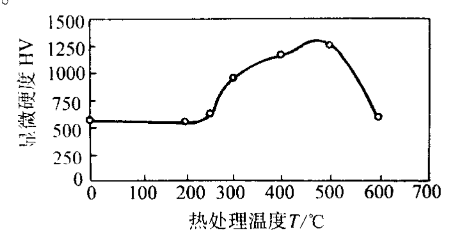


图 15.3-6 热处理对 Ni-P-Si_3N_4（n）纳米粒子化学复合镀层硬度的影响

另一种 Ni-P-TiO_2（n）纳米粒子化学复合镀试验表明，Ni-P-TiO_2（n）复合镀层比单纯 Ni-P 合金镀层具有高得多的硬度和抗高温氧化性能。热处理后 Ni-P 合金镀层的硬度峰值出现在 400℃，而 Ni-P-TiO_2（n）化学复合镀层的硬度峰值出现在 500℃（见图 15.3-7）。

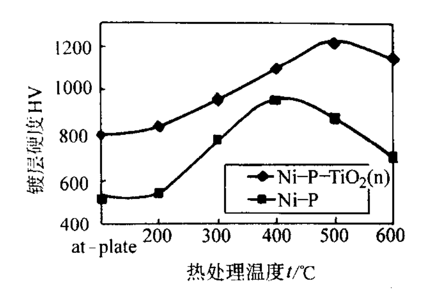


图 15.3-7 热处理对镀层硬度的影响

3）铬基复合镀层 从 CrO_3-H_2SO_4 体系中电沉积获得的 Cr-SiC、Cr-WC、Cr-Al_2O_3 复合镀层，其硬度达 1 200～1 400HV，耐磨性能比硬铬镀层提高 2～3 倍以上。图 15.3-8 是 Cr-SiC 复合镀层耐磨性试验结果。

使用混合触媒（SC－7）沉积出的 Cr-$Cr_{23}C_6$ 复合镀层，由于其在摩擦过程中的摩擦热所生成的钝化膜（Cr_2O_3）出现在与金属相接触的表面，提高了抗擦伤性和耐磨性。图 15.3-9 为镀层厚度一定时用磨损试验机的试验结果。试验表明，随着摩擦过程中接触表面温度的上升，铬镀层硬度降低，磨损量增加；而 Cr-$Cr_{23}C_6$ 复合镀层因形成了高强度的钝化膜，维持了较低的磨损率。

图 15.3-10 是含有天然金刚石和合成金刚石的 Cr-金刚石复合镀层（金刚石含量（质量分数）为 0.1%）与 Cr 镀层在擦伤型磨料磨损条件下的耐磨性。复合镀层的耐磨性比铬镀层大有提高，而且随着磨损试验时间延长，效果更为显著。

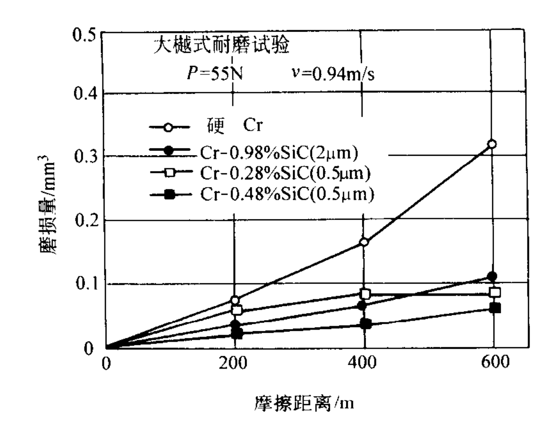


图 15.3-8 Cr－SiC 复合镀层耐磨性试验结果（与硬铬镀层对比）

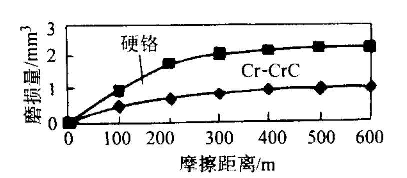


图 15.3-9 Cr-CrC 复合镀层磨损试验结果

滑动速度：0.208 m/s；最终载荷：12 N；旋转试样：45 钢调质，表面电镀，镀层厚度 15 μm；固定试样：含石墨的金属基自润滑滑动轴承材料。试验时无油润滑

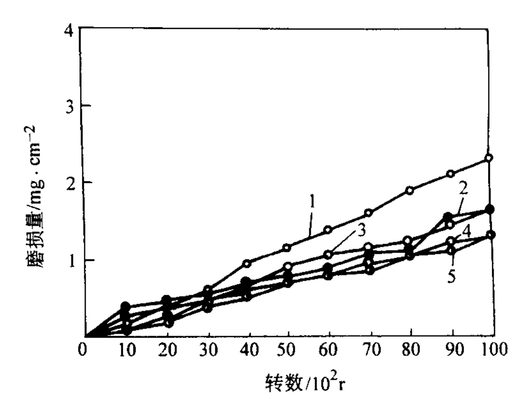


图 15.3-10 Cr－金刚石复合镀层与 Cr 镀层磨料磨损试验结果

1—Cr，20 A/dm²；2—天然，0.1%，20 A/dm²；3—天然，0.1%，10 A/dm²；4—合成，0.1%，10 A/dm²；5—合成，0.1%，20 A/dm²
试验条件：CS－10（Taber 磨损试验机），负荷 9.8 N

表 15.3-6 为几种铬基复合镀层的摩擦学性能数据。

表 15.3-6 几种铬基复合镀层的硬度和磨损率

镀层种类	微粒含量 /%	显微硬度 HV	磨损率 /10^{-5}·mm³·(N·m)$^{-1}$
Cr-NbC	1.3		0.20
Cr-ZrO_2	1.4		0.35
Cr-ZrB_2	2.0	1 200	0.26
Cr-NbC-h-BN	4.0	1 000	0.08
Cr-ZrO_2-h-BN	2.2	1 100	0.23
Cr-ZrB_2-h-BN	2.5	920	0.12
Cr-HfC	1.2	1 000	0.29
Cr-HfC-h-BN	3.0	940	0.19
Cr-Al_2O_3	1.6	800	0.32
Cr-Al_2O_3-h-BN	2.1	860	0.14
Cr-HfB_2	2.0	1 200	0.24
Cr-HfB_2-h-BN	2.5	1 100	0.24

注：基质金属显微硬度：900；基质金属磨损率：0.54。



(3) 电镀纤维复合材料

用电沉积方法还可以制备含有连续的细丝或非连续纤维的纤维增强金属复合材料。该复合材料所用的纤维可以是金属的和非金属的。如采用钨、硼、石墨、钢、碳化硅、晶须(如 Al_2O_3，SiC)、玻璃等纤维，使其强度和刚度与金属的强度结合起来。纤维必须彼此隔开，排列方向应与载荷一致。实际采用的电镀成型工艺，有连续细丝缠绕法及交替缠绕和电镀法，前者缠绕与电镀是同时进行的，后者是缠绕一层纤维就接着镀一层金属。在连续缠绕法中，导电纤维从溶液表面向缠绕物运动的行程中就发生了沉积，并由此导致复合材料中易出现孔洞；而对于绝缘纤维，沉积物并不在细丝上生长，仅仅是围绕它生长，并将其封闭。碳纤维尽管导电，但通常仅能以纤维束的形式获得。电镀不可能穿透纤维束的心部，为做到均匀覆盖，可将纤维束预先镀上金属基材料，然后再缠绕并同时进行电镀。电成型纤维增强金属基复合材料适用于旋转体表面，其最高使用温度受纤维与基体的反应限制。

2.2　多层涂层

合理地设计和制备多层涂层可以使其获得高的膜基结合强度、高耐磨性、高耐蚀性、高的综合塑性和强度等特殊性能。有些单相涂层，如已广泛应用的 TiC，TiN 和 TiCN 涂层，尽管超硬、摩擦系数低、耐磨抗蚀性能好，但难以同时具备高的硬度、良好的韧性、高的膜基结合强度和弱的表面反应性等综合性能，因而制备多层涂层是一个重要的发展方向。

设计多层涂层时应注意以下几点。

1) 涂层与基体、涂层与涂层在结构上的合理匹配能得到低的界面能和高的结合强度。因此，应尽量使涂层间的晶体结构相同或相近，晶格常数相近。

2) 涂层与基体元素亲和力好，在制膜工艺条件下如能相互扩散形成间隙或无限固溶体，可大大提高结合强度；涂层间如具有优良的互溶性，能使涂层间没有明显的分界面，则层间结合力高。

3) 涂层与基体（或涂层）的热膨胀系数值应相近。

4) 对重载工况下的涂层，要求基体有足够的支承强度、足够高的硬度和韧性。如 TiC 涂层变形量达 2%时即发生破裂，其基体材料的硬度应在 50HRC 以上，碳含量应 ≥0.5%。硬质合金和高碳高合金钢是制做冷作模具和刀具涂层的良好基体材料。

用电镀和化学镀方法制备多层膜尤为方便。合理设计层状膜可以获得高的综合性能以及大的镀层厚度。例如，Ni-P 化学镀层具有低的孔隙率、较高的耐蚀性和与基体的良好的结合强度，而 Ni-P-Al_2O_3 化学复合镀层经适当的热处理之后比 Ni-P 化学镀层具有更高的硬度及耐磨性，但在实际使用中该复合镀层易脱落，耐蚀性也低。如果在施镀 Ni-P-Al_2O_3 复合镀层前，先镀制 Ni-P 镀层作为底层，则可将两种镀层的优点结合起来。试验证明，Ni-P/Ni-P-Al_2O_3 双层复合镀层的结合力和耐蚀性比单层复合镀层都好。与单层 Ni-P 和单层 Ni-P-Al_2O_3 相比，双层复合镀层经 400℃热处理后具有更高的硬度，耐磨性也最好（见图 15.3-11 和图 15.3-12）。

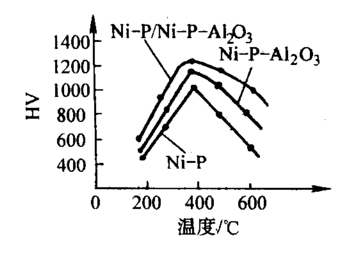


图 15.3-11　镀层的显微硬度与热处理温度的关系

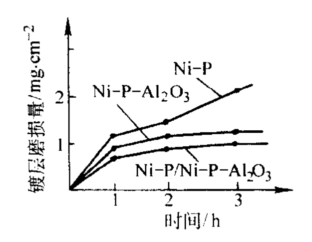


图 15.3-12　镀层的磨损曲线

为了提高镀层的综合性能，增加镀层的厚度，顾卓明等人采用电刷镀制备了 Ni-Cr_2O_3 多层复合镀层，并对其结构和性能进行了研究。该多层镀层采用碱铜作为底层和复合镀层之间的中间结合镀层，碱铜镀层厚度为 3～5 μm；复合镀层是由快速镍与粒度小于 50 μm（300 目）的 Cr_2O_3 共沉积形成的。每一单层复合镀层厚度约 0.15 mm，多层复合镀层的总厚度约为 1.0 mm。为了便于对比，同时制备了单层 Ni 镀层。测试表明，Ni-Cr_2O_3 多层复合镀层比单层 Ni 镀层组织致密，晶粒细小而均匀，镀层与基体、镀层中各层间结合良好。在 M—200 型磨损试验机上测得：Ni 镀层的硬度、摩擦系数和磨损失重分别为 594HV0.1、0.34 和 0.170 5 g，而 Ni-Cr_2O_3 多层复合镀层分别为 685HV0.1、0.22 和 0.0256 g。Ni 刷镀层的摩擦系数和磨损量较大，有严重的表面粘附现象，而多层复合镀层的摩擦系数和磨损量较小，磨痕较浅。用该方法现场修复的三台机床导轨经一年多的使用考核，质量、性能完全符合要求。

采用热喷涂、熔接和堆焊等方法同样可以制备各种不同性能要求的多层涂层。例如，一种用于超高锰钢破碎机锤头（锰的质量分数为 16.5%～18.5%）的堆焊修复试验采用了“母材＋中间过渡层＋耐磨层”的双层堆焊层。超高锰钢锤头的堆焊应达到以下效果：①和超高锰钢直接连接的材料及热影响区（HAZ）必须有足够的韧性，保证堆焊层在堆焊应力和冲击力作用下不产生剥落及掉块；②耐磨堆焊层必须具备优良的抗冲击、抗冲刷磨损的综合性能，即高硬度、高韧性。为实现焊接熔合线部位的组织为均匀的奥氏体，试验者自行研制了一种具有很强奥氏体化能力的专用超高锰钢过渡层焊条 GM1，GM1 焊条熔敷金属的力学性能为：σ_b595 MPa；σ_s220 MPa；δ34%；硬度 212HBS；冲击吸收功（0℃时）180×10^6 J。用 GM1 焊条堆焊过渡层后，再在过渡层上面用 ZD3 型堆焊焊条堆焊耐磨层。堆焊时基本采用冷焊工艺，减少基体在 300℃以上的停留时间，以避免超高锰钢锤体的性能恶化。采用这种双层堆焊修复后的超高锰钢破碎机锤头，基体、过渡层、耐磨层相互间结合良好，未发生堆焊层剥落和掉块。在某水泥厂破碎机的 120 kg 锤头修复试验中，一次破碎矿石达到 10 万吨，最高达到 13.5 万吨，使用寿命提高了 2.5～3 倍。

在气相沉积中，TiC，TiN，TiCN 和 α-Al_2O_3 都是面心立方晶格，具有相近的热膨胀系数、良好的互溶性和化学稳定性，可以作为复合涂层的子涂层。在 CVD 中，TiC 与基体元素在高温下能发生强烈相互扩散，可得到很高的结合强度，很适于做复合涂层的底层；TiN 具有良好的化学稳定性和抗粘着磨损的能力，又呈美丽的金黄色，是最适宜的一种外表层；而 TiCN 的性能介于两者之间，故设计多层复合涂层时，常以 TiC 做底层，TiN 为表层，TiCN 做过渡层。

一种用在 YG8 硬质合金拉丝膜上的 TiC/TiCN/TiN 涂层，在 CVD 装置上依次按下述反应获得：

$$TiCl_4 + H_2 + C_6H_5CH_3 \longrightarrow TiC + HCl$$

$$TiCl_4 + H_2 + N_2 + C_6H_5CH_3 \longrightarrow TiC_xN_{1-x} + HCl$$

$$TiCl_4 + H_2 + N_2 \longrightarrow TiN + HCl$$



经测定该多层涂层硬度为 2 200 ~ 2 250HV；经分析，过渡层 TiC_xN_{1-x} 中 x 为 0.3 左右。这种多层涂层拉丝模，经 300 多个模具批量生产试验表明：单位磨损（孔径扩大 0.01 mm)生产量提高 1 ~ 4 倍，使用寿命长，断丝几率小，抗黏着性好，拉出的钢丝表面质量好。图 15.3-13 为涂层与未涂层拉丝模的对比磨损情况。

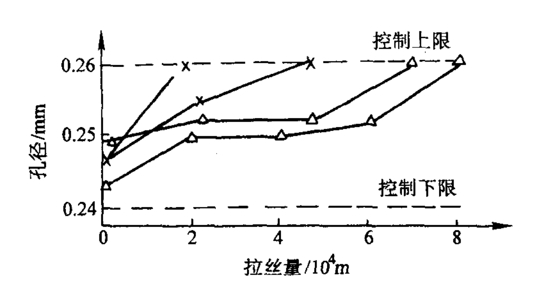


图 15.3-13　涂层与未涂层拉丝模的对比磨损曲线
△—多层涂层模；×—非涂层模（YG8）

另一种由上述的涂层组合的 CVD 工艺 7 层涂层在工模具中也做了大量应用试验。该 7 层涂层的层次结构为

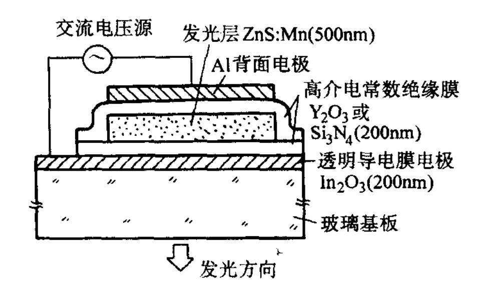
基体/TiC/TiCN/TiC/TiCN/TiC/TiCN/TiN

涂层厚度控制在 6 ~ 8 μm。其理由是，CVD 陶瓷涂层脆性大，弹性变化范围很小，不宜太厚。由于钢基体的热膨胀系数比涂层大，在涂层与基体界面上会产生剪切应力，而此切应力又是厚度的函数，当涂层厚度在 6 ~ 8 μm 以内，此切应力可忽略不计。对于涂层层数，实验表明，在厚度一定时，层数愈多，子涂层厚度愈小，这可使子涂层在晶粒形核后开始长大之际，即改涂新的子涂层，避免晶粒择优取向连续长大，出现各向异性而降低涂层性能。

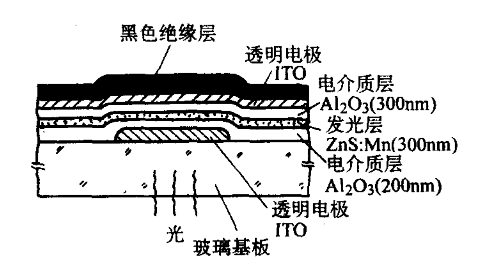
经测试，在 Cr12MoV 钢上制备的 7 层复合涂层，硬度为 3 100HV，多层涂层与基体的结合强度比单相 TiC 涂层高两倍；在 9Cr18 钢制备的该涂层，耐磨性比未加涂层的和单相涂层的都好，其相对耐磨性提高了 1.2 ~ 44 倍。涂层磨损表面形貌观测说明，多层涂层的强韧性比较好；接触疲劳试验表明，该多层涂层显著提高了 9Cr18 不锈轴承钢的滚动接触疲劳寿命，额定寿命提高 4 倍；一些工厂对 7 层涂层镀制的各种 YG8 冷拉模、Cr12MoV 冷压模及刀具做了应用试验，使用寿命提高 3 ~ 7 倍。

在现代电子工业中，大量采用多种工艺（电镀、氧化、溅射、蒸镀、金属有机化合物化学气相沉积、分子束外延等）形成功能各异、多种膜层结合的复合膜层。如图 15.3-14a 是夏普公司 1974 年开发的具有双层绝缘膜结构的高辉度、长寿命器件。该器件是在玻璃基板上蒸镀 In_2O_3 透明导电薄膜，其上形成厚约 2 000 nm 致密的 Y_2O_3 高介电性绝缘膜，然后再蒸镀仅含有少量 Mn 的 ZnS 萤光体约 5 000 nm 的薄膜作为发光层。接着在发光层上蒸镀一层厚度尽可能同前一绝缘膜相同的 Y_2O_3 膜。最后再蒸镀一层铝金属作为背面电极，做成三明治结构。为了提高绝缘膜与铝金属膜之间的附着性，在它们之间可形成厚约 20 ~ 500 nm 的 Al_2O_3 膜。近年来，还在背面补加一层玻璃，以便在它与背面电极之间封入少量黑色的硅油，可以充分防止湿气从外面侵入，从而实现 3 ~ 5 万 h 的长寿命和高可靠性。该器件的 In_2O_3 和 ZnS 是采用电子束蒸镀法制作的，而 Si_3N_4 和 Al_2O_3 是用射频溅射法制作的。

同样是双层绝缘膜结构器件，有的则采用原子束外延蒸镀法来制作发光层（ZnS：Mn）和绝缘层 Al_2O_3，从而使发光效率得到大幅度提高。元件的结构如图 15.3-14b 所示。在玻璃基板上用溅射法形成厚约 50 nm 的 ITO 薄膜，其上用原子束外延生长法制作 Al_2O_3 和 ZnS：Mn 所形成的绝缘层 - 发光层 - 绝缘层的三层夹层结构。



(a) 具有双层绝缘膜结构的交流场致发光器件



(b) 利用原子束处延法制作的交流场致发光器件

图 15.3-14　交流场致发生器件结构图

此外，磁性膜、磁线存贮器、约瑟夫森集成电路等元器件也都采用多层膜结构。

为了满足某种功能的需要常要制备多层涂层。例如一种高温固体电解质燃料电池即用了七层，其顺序为：①Al_2O_3 气密层；②NiO 燃料电池层；③温度 ZrO_2 层；④Ni/Al 电流到出膜层；⑤Al_2O_3 气密保护层；⑥Cu 层；⑦$LaCoO_3$ 空气电极层。

纳米多层膜（纳米超点阵膜）一般是由两种在纳米尺度上的不同材料交替排列而成的涂层体系。由于膜层在纳米量级上排列的周期性，两种材料具有一个基本固定的超点阵周期，双层厚度约为 5 ~ 10 nm。

目前，利用 PVD、CVD 和电沉积技术已制备出 Cu/Ni、Cu/Pd、Cu/Al、Ni/Mo、TiN/VN、TiC/W、TiN/AlN 等几十种纳米多层叠膜。其中，PVD 法在制备纳米多层叠膜方面具有得天独厚的优越性。采用各种蒸发、溅射、离子镀方法，选择不同氮化物、碳化物、氧化物、硼化物等材料作物源，通过开启或关闭不同的源、改变靶的几何布置、或者工件旋转经过不同的源，能够方便地调节薄膜组成物的顺序和各层的厚度。

纳米多层膜是广义上的金属超晶格，因二维表面上形成的特殊纳米界面的二元协同作用，表现出既不同于各组元也不同于均匀混合态薄膜的异常特性——超模量、超硬度现象、巨磁阻效应和其他独特的机械、电、光及磁学性能等，在表面改性、强化、功能化改造及超精加工等领域极具潜力。如 M.Shinn 等用磁控溅射制备了 TiN/NbN、TiN/VN、TiN/VNbN 超点阵薄膜，超点阵周期 $\lambda = 1.6 \sim 450$ nm，TiN/NbN 的 $\lambda = 4.6$ nm，有最大硬度 49 ~ 51 GPa（TiN 硬度约 21 GPa，NbN 约 14 GPa）；Chen 等制备的是 TiN/SiN_x 纳米多层膜，TiN 厚度在 2 nm，SiN_x 厚度在 0.3 ~ 1.0 nm，多层膜的最高硬度为（45 ± 5）GPa，内应力显著降低；Yoon 等制备了 WC - $Ti_{1-x}AlN_x$ 纳米复合超点阵涂层，涂层硬度达到 50 GPa。



与传统的膜层材料相比，无论是纳米单层膜还是纳米叠膜都表现出许多特异性，在特定基材上沉积、组装纳米超薄膜将会产生表面功能化的许多新材料，这对功能器件、微型电动机等机电产品的开发具有特别重要的意义。日本的住友公司已有 TiN/AlN 纳米涂层铣刀出售，单层厚度仅 2～3 nm，层数超过 2 000 层。近来法国的汤姆逊公司正在利用纳米多层膜的巨磁阻效应开发用于汽车制动系统的新产品。巨磁阻效应可使磁盘的磁记录密度增加许多倍，因而 IBM 公司和其他磁盘驱动器制造商正在生产巨磁阻磁头产品。利用巨磁阻纳米多层膜存储芯在计算机开断时保持“记忆”的特性，制成了低噪声、快速、长寿命的 MRAM。

2.3 功能梯度涂层

在通常情况下，涂层与基体不属同一材料，突变界面的涂层与基体间由于各自膨胀系数不同等性能差异，存在较大的应力。结果导致涂层与基体结合不牢，涂层厚度也受到限制。功能梯度涂层可使基体到涂层的成分逐渐变化，能形成一个缓和应力的过渡层。这样既保证了涂层与基体的结合，又保证了涂层在使用环境中的特殊性能。

可用多种方法制备功能梯度涂层。如用热喷涂法，通过多次逐层喷涂并随之变化其成分即可得到一定的梯度涂层。用 IBAD 法，在反应气分压一定时，通过变化蒸发速率或溅射速率也可方便地获得梯度涂层。

有的厂家用多次喷涂加激光重熔的方法制备了 Ni－WC 梯度涂层。涂层内 WC 颗粒含量从基体到表面逐渐增多。图 15.3-15 示出的是该梯度涂层与普通激光重熔涂层硬度沿深度的分布曲线。图 15.3-16 示出的是该梯度涂层与对比涂层的累计磨损失重与行程的关系曲线。比较得知，梯度涂层从基体到表面硬度缓慢上升，有一明显的过渡区，这种内韧外硬的涂层比普通激光重熔涂层的耐磨性提高很多。

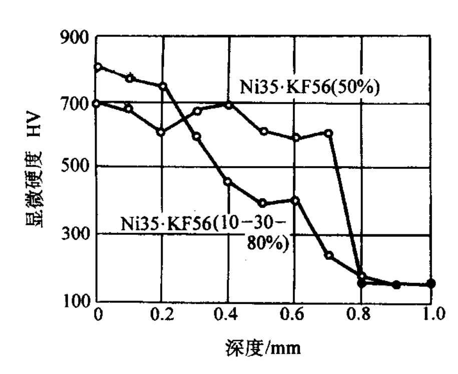


图 15.3-15 梯度涂层与普通激光重熔涂层硬度沿深度分布

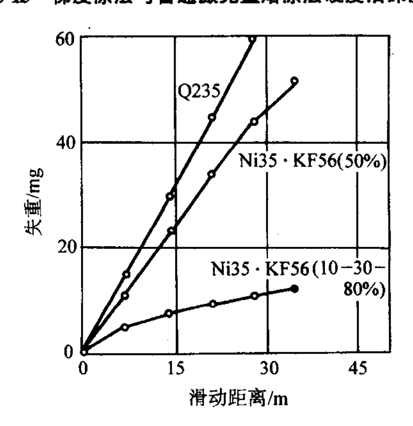


图 15.3-16 梯度涂层、普通激光重熔涂层与 Q235 钢基体累计磨损失重与行程的关系

Ta－W 合金是目前解决高初速、高射速火炮内膛表面耐烧蚀问题的较理想涂层。为了增加涂层与基体的结合强度，某研究所进行了用磁控溅射法制备梯度过渡层的试验研究。靶材选用 Ta－10W，过渡区的成分用调整靶的功率加以控制。设过渡区靶材的原子百分浓度为 C，选用 $C=X/D$、$C=(X/D)^2$，$C=(X/D)^{1/2}$（其中，X 为距基体表面的距离，D 为过渡层的厚度）三种曲线形式加以过渡，过渡区外再镀一层同厚度的纯 Ta－10W 层。AES 等分析证明，过渡区内各元素变化形式与理论设计基本相符，过渡层与外层组织均为纤维状结构，且界面不明显，结合良好。

热障涂层（隔热涂层）在飞机发动机、陆地燃气轮机、柴油机、锅炉燃烧器等高温零部件上已有不同程度的应用。一般的热障涂层由热绝缘陶瓷层（多使用稳定的或部分稳定的 ZrO_2）和结合底层（多用 MCrAlY，M 是 Fe、Co、Ni 或 NiCo）所组成。为了减小由于金属材料和陶瓷材料热膨胀系数不同而引起的涂层内热应力，提高涂层的结合强度和抗热震能力，在底层和陶瓷表层之间可引入不同层数和厚度的底层材料和表层材料成分呈梯度变化的中间过渡层。制备梯度热障涂层可用物理气相沉积和等离子喷涂等方法，由于等离子喷涂法沉积速度快、能在一个工艺过程中完成整个热障涂层的制备，因而目前常被采用。一些厚的梯度热障涂层已应用在柴油机的一些零件上，并具有巨大的应用前景。二维有限元模拟计算表明：四层 2.5 mm 厚的热障涂层能满足柴油机零件工况要求，它由 NiCrAl 结合层、40/60ZrO_2－CoCrAlY（0.5 mm）、85/15ZrO_2－CoCrAlY（0.5 mm）及 1.5 mm 厚的 ZrO_2 陶瓷表层组成。

一般热障涂层的结构有如图 15.3-17 所示的双层系统、多层系统和梯度系统。其中双层系统由黏结层（过渡层）和隔热的陶瓷层组成；多层系统通常由黏结层、陶瓷隔热层、氧扩散阻碍层、耐蚀阻碍层和封闭层等组成。

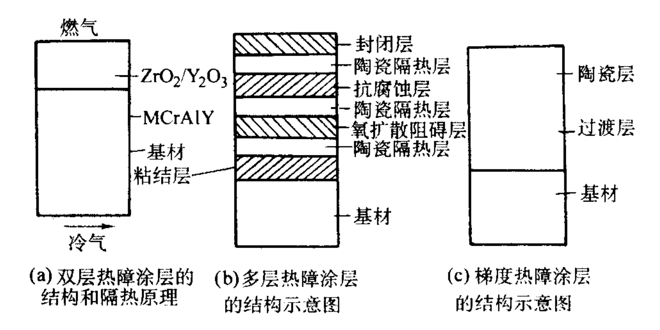


图 15.3-17 几种热障涂层的典型结构

2.4 含表面热处理的复合强化层

表面热处理大致可以分为硬化、强化、润滑化三类。表面硬化热处理的典型方法有渗碳（气体、真空、离子）、渗氮（气体、离子）等化学表面硬化法和高频感应加热淬火、火焰淬火、激光淬火等物理表面硬化法。表面强化处理有软氮化（盐浴、气体）等。表面润滑化有渗硫（高温、低温）等。

与表面热处理的复合一般包含以下几方面：

1）表面热处理与一般热处理的复合，如渗氮与整体淬火、等温淬火加渗氮等。

2）表面热处理的相互复合，如渗氮与高频感应加热淬火、渗氮加氧化等。

3）电镀、化学镀等表面镀敷（处理、改性）与表面热处理（或一般热处理）的复合，如电镀或化学镀后热处理、锌浴淬火、堆焊后热处理、渗碳后喷丸、渗氮后气相沉积氮化钛等。



与表面热处理有关的复合应是其组成工序的有机组合，它应使各道组成工序的性能优点都能充分保留，避免后道工序对前道工序有抵消作用。

(1) 复合热处理层

表面热处理与一般热处理或其他表面热处理的复合方法十分广泛。例如：与渗氮有关的复合表面热处理中，调质加渗氮可以使工件具有高强韧性的基体和高硬度、高耐磨性、高疲劳强度的表层；渗氮后加淬火，可使工件得到更有效的强化，硬度、强度、旋转弯曲疲劳强度普遍提高。图15.3-18为S48C钢软氮化和软氮化后高频感应加热淬火的硬度分布曲线；氮化加回火，可以改善硬度分布，提高工件的使用寿命；渗氮加蒸气处理，可使渗氮层表面形成一层厚约数微米的均匀而致密的 Fe_3O_4，具有多孔性，坚硬而能贮油，大大提高了工具等被处理件的使用寿命。渗氮加渗磷，可使渗氮层表面形成一层磷酸盐膜，具有良好的减摩作用。

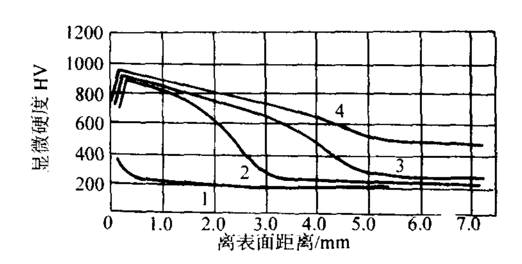


图 15.3-18 S48C 钢盐浴软氮化后高频感应加热淬火的硬度分布

1—软氮化；2—软氮化加高频感应加热淬火，加热 4 s；
3—软氮化加高频感应加热淬火，加热 6 s；
4—软氮化加高频感应加热淬火，加热 8 s

共渗与复合渗的目的是吸收各种单元渗的优点，弥补其不足，使零件表面达到更高的综合性能指标。表15.3-7列出了一些元素的共渗、复合渗层的主要性能及应用。

表 15.3-7 含铝、铬、硼共渗、复合渗层的主要性能及应用

类别	处理方法	工艺与渗层厚度/mm	性能特点及应用
含铝共渗及复合渗	Al-Si 复合渗	粉末法：1 000℃，8 h，厚度：20 钢，0.23；45 钢，0.18；T8 钢，0.175	提高零件热稳定性，如镍铬合金，奥氏体类、铁素体类耐热钢；可用碳钢、低合金钢经 Al-Si 复合渗代替高合金耐热钢；还可用于提高钛、难熔金属及其合金的抗高温气体腐蚀性
	Al-Cr 共渗及复合渗	粉末法：1 025℃，10 h，厚度：10 钢，0.37 mm；1Cr18Ni9Ti，0.22 mm	共渗用于提高钛、铜及其合金的热稳定性，提高零件抵抗冲蚀磨损和磨料磨损的能力，可用廉价钢种 Al-Cr 共渗代替高合金钢 复合渗主要用于防止高温气体腐蚀，提高零件持久强度和热疲劳性，如燃气轮机叶片、燃烧室及各种耐热钢制零件
	Al-B 共渗及复合渗		提高热稳定性和耐磨性。适于防止镍铬合金、热稳定钢和热强钢制零件的高温气体腐蚀；可大大提高严重磨损条件下零件的使用寿命，如与熔融金属相接触的、受冲击载荷作用的、在高温下工作的零件；复合渗比共渗能使渗层获得较高浓度的 Al 和 B
	Al-Ti 共渗及复合渗	粉末法：1 000℃，6 h	提高热稳定性、耐磨性和耐蚀性，但对提高钢的抗氧化性并不比单独渗 Al 优越
	Al-V 共渗及复合渗		较单独渗 Al 有更高的热稳定性，可使钢的热稳定性提高数十倍，使钢在酸性水溶液中的耐蚀性提高 1～2 倍
	Al-Cr-Si 共渗及复合渗		提高热稳定性和耐蚀、耐冲蚀磨损能力。对镍基热强合金，比单独渗 Al 的热稳定性提高 50%，并有较高的热疲劳抗力；该渗层可用于保护中碳、高碳钢在硝酸、氯化钠水溶液中免受腐蚀；可使某些合金的耐腐蚀磨损抗力提高 1～5 倍。如用于防止直升机钼制发动机叶片的氧化，叶片边缘处温度可达 1 500～1 600℃
	Al-Ti-Si、Al-Zr-Si 共渗	Al-Zr-Si 共渗粉末法：800～1 100℃，2～8 h	提高热稳定性和在某些腐蚀介质中的耐蚀性，如可使碳钢在 NaCl、盐酸、和醋酸水溶液中的耐蚀性得到提高
含铬共渗及复合渗	Cr-Si 共渗	1 000℃，10 h，厚度 0.15；20 h，厚度 0.20～0.25	提高耐磨（含冲蚀磨损）、耐蚀（气蚀、气体腐蚀、电化学腐蚀）能力。渗层具有高的热稳定性和耐急冷急热性
	Cr-Ti 共渗	1 100℃，4 h，厚度 0.03～0.06	提高抗氧化、耐蚀、耐磨及耐气蚀性，还可用于提高热稳定性。抗高温氧化及耐磨性均高于渗铬层。渗层表面硬度 2 200HV
	Cr-Ti/V/Nb 复合渗	渗 Cr（或镀铬）后在含 V 或 Ti、Nb 的硼砂熔盐中扩散渗 V（或 Ti、Nb），900～1 050℃，2～8 h，厚度 0.01～0.02	在高硬度的 VC、TiC、NbC 与基体中间是碳化铬，使硬度逐渐降低，从而使其抗冲击剥落性、耐蚀性高于单一碳化物层。表面硬度 3 000HV 以上（VC），或 2 400HV 以上（NbC）
	Cr-RE 复合渗	渗铬盐浴中加适量稀土；950℃，4～8 h，厚 0.01～0.015	提高渗铬速度改善渗铬层质量，使渗层耐蚀性、抗高温氧化性、耐磨性、韧性都得到提高
	Cr-V 共渗后再渗 N	Cr-V 共渗后气体渗 N：1 050℃8 h，540℃6 h，共渗层 0.1～0.4，氮化物层 0.01～0.02	渗层抗高温氧化、耐磨性比渗铬或铬钒共渗好



续表 15.3-7

类别	处理方法	工艺与渗层厚度/mm	性能特点及应用
含硼共渗与复合渗	硼铝共渗与复合渗	用粉末法共渗：1 100℃ ×6 h，45 钢厚度 0.36；复合渗：900～1 100℃渗硼，2～4 h；1 000℃渗铝，2～4 h	钢铁和镍基合金硼铝共渗的目的是提高耐磨性和耐蚀热性。硼铝复合渗也是为了获得硬度高、耐磨性和抗氧化性好的表层。主要用于高温下承受磨损和腐蚀的工件，如燃气轮机叶片，发动机的喷射器，火管、热锻模和挤压模
	硼硅共渗与复合渗	用粉末法：1 050℃ × 3 h，45 钢厚度 0.24	改善渗硼层的高脆性，提高钢的抗氧化和耐腐蚀能力，表面硬度也有所提高
	硼锆共渗	膏剂法：950℃，2～10 h，厚 0.04～0.1	改善渗层脆性，提高抗冲击载荷的能力。5CrMnMo 钢共渗后在 MLD—10 冲击磨损试验机上试验其磨损失重约为渗硼层的 1/4
	硼铬共渗与复合渗	如：膏剂法渗硼900℃ ×（1～2）h + 粉末法渗铬 1 050℃ × 3 h	渗层由铁、铬的硼化物以及碳化物组成，前者起硬质相作用，后者塑性较好，因而渗层的塑性和耐磨性，尤其在动载下比渗硼层好得多
	碳氮硼共渗	多用盐浴法：常用730 ± 10℃ ×（4～6）h，厚度 0.36～0.46	进一步提高碳氮共渗零件的耐磨性。渗层表面硬度一般比碳氮共渗高 2～3HRC，耐磨性显著提高，但疲劳强度不如碳氮共渗
	氧硫碳氮硼五元共渗	气体法：560 ± 10℃ ×（1～3)h，厚度 0.04～0.1	可得到单元渗难以实现的综合效果。主要用于高速钢刀具，能使其使用寿命稳定地提高 1～2 倍。工件表面乌黑美观

与渗碳和碳氮共渗有关的复合表面热处理中，渗碳加渗硼，可在较厚的渗碳层表面覆盖一层 0.1 mm 左右的渗硼层。得到一种具有强塑支承基体的硬度极高的表面，适于在重载下工作且要求有很高耐磨性的工件；渗碳加碳氮共渗，能在表面形成 0.015～0.02 mm 的富碳氮层，具有很高的抗咬合、抗擦伤等能力；先渗碳后渗铬可增加碳化物层厚度，渗层下没有贫碳区，复合渗层具有高的硬度、疲劳强度、耐磨性、热稳定性和在各种介质中的耐蚀性（包括在铝合金、锌合金熔体的浸蚀性）；渗碳加熔盐浸镀（TD 法），可在工件上涂覆一层 5～50 μm 厚的 NbC，VC，Cr-C 等碳化物，这些与金属基体紧密结合的碳化物硬度高达 1 300～4 000HV，具有极高的耐磨、耐蚀、抗咬合、耐热冲击等性能。

金属共渗后再加以适当的热处理可进一步提高其性能。例如 ЖC6－K 合金铬铝共渗后再经 960℃ × 6 h 和 1 210℃ × 3 h 退火，抗热振性进一步提高；5XHM 钢模具在铬钒共渗加渗氮、退火处理后，硬度、抗氧化性显著提高；日本还发明了钢渗镍、铬和渗氮的工艺。经上述工艺复合处理的钢具有优良的耐磨性和耐高温腐蚀性能，适用于锅炉、热交换器、加热炉等承受高温腐蚀的部位。

（2）电镀（化学镀）－热处理复合强化层

1）镀渗层　钢铁、铜及铜合金、铝及铝合金等材料表面电镀几种金属或合金，然后通过热扩散处理，可形成各种具有耐磨、减摩、耐蚀性能的镀渗层。几种镀渗方法的特点、镀层性能及应用范围见表 15.3-8。

表 15.3-8　钢铁及铜、铝合金镀渗复合处理的技术特性

内　容	镀锡锑热扩散（Stanal 法）	镀铜锡热扩散（Forez 法）	镀锡镉（或锑）热扩散（Delsun 法）	镀铟热扩散（Zinal 法）
工件材质	碳素钢、合金结构钢、模具钢、不锈钢、铸铁、粉末冶金件	碳素钢、工具钢、模具钢	铜、青铜与黄铜	铝与铝合金
镀覆材料	以 Sn 为主，含 Sb7%～10%，可增加少量 Cd 以提高耐蚀性	以 Cu 为主，含 Sn 可达 30%	一般镀 7～10 μm Sn、Cd 或 Sb，铝青铜基体加厚至 10～12 μm	In、Cu，可加少量 Zn 以提高结合力
热扩散工艺	在充氮炉膛中于 580～600℃保温 10～15 h，高精度工件在精磨前于 600℃去应力再加工并电镀	在氮气中加热到 550～600℃，持续 4～6 h	无需在保护气氛中加热，于空气中加热至 410～430℃保温 8～14 h	在一般加热炉中于 150～165℃保温 4～8 h
镀渗层组织、结构与硬度	表面为 1～2 μm 富锡的减摩层，其下为以 FeSn 和 $FeSn_2$、Fe_3SnC 为主，硬度为 600～800HV 的扩散层，渗层深度为 10～30 μm	表面为1～2 μm富锡的减摩层，其下是 FeSn、$FeSn_2$、Fe_3SnC，硬度约为 450HV 通常渗层 10～20 μm，可深达 100 μm	表面是抗咬死性能良好的 Cu－Sn－Cd合金薄层，其下是 Cu_2Sn、Cu_4Sn 等化合物，硬度为480～600HV，镀渗层深度约 30 μm为宜	表面为1 μm左右的富铟抗咬死层，其下为In-Cu化合物，硬度约为 200～250HV，镀渗层 10～50 μm
耐蚀性	在大气、海水、矿物油中耐蚀性良好，对碱性介质、硝酸钾溶液等有一定的耐蚀性	在大气、工业大气中有一定的耐蚀性，抗盐雾腐蚀性能明显提高	在大气、海水及矿物油中耐蚀	耐蚀性能有所改善



续表 15.3-8

内容	镀锡锑热扩散（Stanal 法）	镀铜锡热扩散（Forez 法）	镀锑镉（或锑）热扩散（Delsun 法）	镀铜热扩散（Zinal 法）
摩擦学性能（在 Falex 摩擦磨损试验机上进行试验）	销子试样和 V 形块均为 35 钢，未经表面处理时，在 1 500 N载荷下瞬时咬死，经 Stanal 处理则 7 h 才咬死（试样置于水中）；试样置于油中连续加载，未经处理件在 2 600 N 时咬死，经 Stanal 处理直至 25 000 N仍运转正常	转速 300 r/min 试样上涂凡士林，未经表面处理时 6 000 N 咬死，经 Forez 处理件直至 24 000 N运行正常	销子为铜合金，V 形块是渗碳、淬火与回火的 15CrNi3A 钢，摩擦速度为 0.1 m/s，经过 Delsun 处理的 QSn12 和 HPb59－2 的摩擦学性能显著提高① 同时提高接触疲劳强度	销子是含铜及少量镁、锰的铝合金，V 形块为调质的 35 钢，以 0.1 m/s 速率在水中试验，未经处理件在 500 N 载荷下瞬时烧伤，经过 Zinal 处理则经 1 h 才开始擦伤
适用范围	承载不重的轴、齿轮、滑动轴承、挺杆、部分蜗杆和蜗轮（某些情况下可用钢或铸铁代青铜）	减速器、轻工机械中的轻载齿轮、轴瓦、水泵零件、蜗轮；钢件处理可代黄铜、青铜	青铜与黄铜齿轮、蜗轮、油泵壳体、轴承、铜质模具、过滤板	铝合金武器零件，水龙头、活塞、滑轮等

① 效果显著的实例有三，其一，在 1 000 N 载荷下于水中试验时，未经处理的 QSnl2 销于 28 s 明显磨损；经 Delsun 处理则 1 h50 min 才出现磨损。其二，同样条件下，未经处理的 HPb59—2 销子于 13 s 烧伤，经过处理的直到 5.5 h 才因黏着磨损而咬死。其三，在油中连续加载时，QSnl2 销（未经处理）于 5 200 N 磨损；经过处理则直至 24 000 N 仍运行正常。

在渗铝之前进行镀镍、镀铂（有时渗钽、渗铌）可以在金属表面形成一层扩散屏障，以阻滞在高温服役条件下铝的二次扩散，提高渗层的使用寿命。如 527 铁基合金先镀镍，然后进行 750℃ ×（6～8）h 的粉末渗铝，形成 40～70 μm 的镀镍渗铝层，由 $FeAl_3$、Fe_2Al_5、Ni_2Al_3 组成，硬度 850～1 000HV；若采用铝铬共渗则层厚为 25～35 μm。800℃ × 100 h 氧化试验的增重（g/m^2），对应未经表面处理、渗铝、镀镍＋渗铝、镀镍＋铝铬共渗的表面依次为 37.8、5.4、1.9 和 2.8。铝铬共渗前渗钽用于镍基和钴基合金，它可有效防止铝铬共渗层的再扩散，明显提高渗层的高温疲劳强度和抗高温氧化、硫蚀性能。

2）电镀（化学镀）－热处理层　图 15.3-19 和图 15.3-20 为 45 号钢经不同热处理＋表面处理后在“球－盘”试验机上进行的摩擦磨损对比试验结果。试验中上试样是固定的用 GCr15 钢制成的钢球，下试样是 45 钢制成的圆盘，盘试样（1#～5#）的几种不同的热处理＋表面处理方法已标注在图中。曲线和直方图表明，在离子渗氮 45 号钢表面刷镀

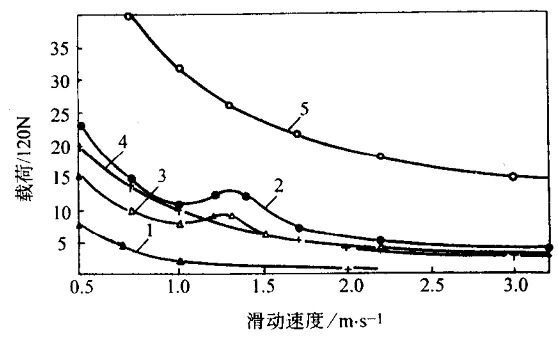


图 15.3-19　不同表面处理试样的 P－V 曲线

试样材料：45 钢；试样处理：

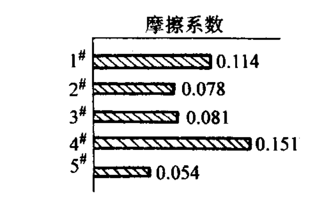
1—860℃水淬和 200℃回火，硬度 627HV；

2—860℃水淬和 200℃回火，硬度 627HV，刷镀 Ni－Cu－P 镀层（Ni－64%，Cu－34%，P－2%），硬度 961HV；

3—860℃水淬和 590℃回火，硬度 243HV，刷镀 Ni－Cu－P 镀层，硬度 904HV；

4—860℃水淬和 550℃回火，硬度 487HV，离子渗氮，电压 370 V，电流 7.6 A，（540～560℃）× 13 h，硬度 478HV；

5—860℃水淬和 550℃回火，硬度 487HV，离子渗氮加刷镀 Ni－Cu－P 镀层，硬度 502HV



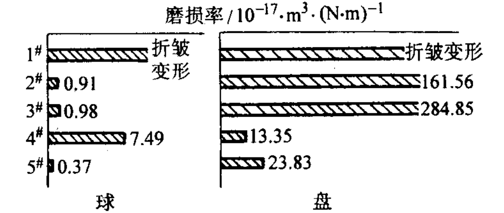


图 15.3-20　不同表面处理试样的摩擦系数和磨损率比较

（$V=1\ ms^{-1}$，$P=600$ N，$t=30$）

Ni-Cu-P 镀层的 5# 试样的承载能力最好，大约相当于 2#、3# 或 4# 试样的 2～3 倍，约相当于未经表面处理的 1# 试样的 10 倍。5# 试样还具有最低的摩擦系数，大约相当于 1# 和 4# 试样的 1/2 和 1/3，5# 试样对磨钢球的磨损率与 4# 试样相比大约下降了 20 倍。扫描电镜形貌观察可见，2# 试样表层发生了严重的塑性变形，并在镀层与基体界面出现了将导致镀层剥落的大裂纹；而 5# 试样虽然硬度仅有 500HV，却界面结合良好，这是由于镀层内应力下降，抵抗裂纹扩展能力提高的结果。

通过对镀层、尤其是非晶态镀层及其复合镀层进行适当热处理来改善镀层性能，前面已经做过一些介绍。有关热处理对非晶态镀层组织、性能的影响，国内对其做了较多研究。如研究热处理对 Ni－P－SiC 镀层组织和耐磨性影响时发现，350℃以后，非晶态镀层发生晶化，随着温度的升高，析出的 Ni3P 硬质相含量增加，非晶体转为晶体，400～420℃硬度最高，450～600℃镀层耐磨性最好。热处理对 Ni－Co－P 非晶态镀层硬度影响的试验表明，常温下镀层硬度为 753HV，300℃时达到 1 360HV。此后镀层硬度随热处理温度的升高而下降。该镀层的晶化温度为 300℃。

（3）铸渗复合层

铸渗复合法是在铸型型腔壁上涂敷、贴固一定粒度的合



金粉末膏剂（铸渗膏剂），然后将液态金属倒入，液态金属浸透膏剂的毛细孔隙中，靠其热量熔融膏剂并与基体表面熔合为一体。由于界面处的扩散渗透，在铸件表面上形成一定厚度且与基体组织、成分、性能截然不同的合金耐磨覆层——铸渗复合涂层。铸渗法在砂型铸造、精密铸造和压力铸造中均可应用。基体材料可为各种铸钢和铸铁。制作耐磨铸渗膏剂，一般选用耐磨性好、熔点较低的高铬白口铁合金粉末，或在其中加入碳化物硬颗粒，再加入1%左右的熔剂（硼砂等）及适量的黏结剂（水玻璃、聚乙烯醇等），调成膏状，或将膏剂压成一定形状备用。合金膏剂获得最大浸透深度的粉末粒度为0.06～0.50 mm，制备薄铸渗涂层粉末粒度为0.20～0.32 mm。膏剂层厚度一般为铸件厚度的1/10以下，当膏剂涂层厚度小于5 mm，铸渗层厚度则相当于1～3倍膏剂厚度。

基体为30MnSiTi钢浇注不同成分的高铬白口铁膏剂的铸渗层的化学成分和耐磨性如表15.3-9所示。

表15.3-9　高铬白口铁铸渗层的化学成分和耐磨性

膏剂系列	铸渗层化学成分/%						涂层厚度/mm	铸渗层平均厚度/mm	热处理状态	硬度HRC	相对耐磨性 ε
	C	Cr	Mo	Cu	V	Fe					
Cr	3.84	20.3	—	—	—	余量	2.5	2.7	950℃淬火，250℃回火	60	1.76
Cr－Mo－Cu	2.45	16.8	1.74	0.14	—	余量	2.5	3.4		58	2.45
Cr－V	2.45	15.8	—	—	0.99	余量	2.5	3.0		60	2.74
30MnSiTi铸钢标样										48	1.00

注：耐磨性测试条件：ML－10型销盘式磨料磨损试验机；30MnSiTi铸钢标样，磨料为106 μm刚玉砂纸，载荷49 N，用万分之一天平测量磨损失重。

加WC颗粒的铸渗层，浸透过程中膏剂合金熔化，WC不熔化。凝固后为在膏剂合金基体上嵌镶着WC颗粒硬质相的复合铸渗层。这种铸渗层中WC含量一般为30%～70%。粒度为900～590 μm。30MnSiTi钢加WC颗粒复合铸渗层的耐磨性见表15.3-10。

表15.3-10　WC颗粒复合铸渗层的组成和耐磨性

WC颗粒复合膏剂系列	复合铸渗层磨损面中WC颗粒的面积比/%	相对耐磨性 ε
30MnSiTi＋WC（铸态）	53.6 19.9	31.2 14.3
高铬白口铁＋WC（铸态）	47.3 44.5 41.7 25.0 0	24.5 21.4 20.2 19.2 1.8
高铬白口铁＋WC（950℃淬火，250℃回火）	48.2 11.7 5.3	21.4 12.8 4.0
30MnSiTi铸钢	0	1.0

注：相对耐磨试验条件与表15.3-9相同。

（4）表面热处理与其他表面技术复合处理的表层

渗碳加强力喷丸可提高变速箱齿轮等工件的疲劳强度、寿命和可靠性，尤其是表面能获得大量残留奥氏体的渗碳工艺，经喷丸强化可使工件具有很好的疲劳性能。图15.3-21为汽车工业普遍使用的20CrMnTi钢在两种工艺参数下渗碳及对其进行强力喷丸（工艺参数见图注）后的接触疲劳试验结果。可见，两种工艺经喷丸后其疲劳寿命均明显提高，在较低接触应力下更显著。其中高浓度渗碳与强力喷丸表面复合强化，具有最高的接触疲劳寿命。测试得出，高碳势的工艺Ⅱ比工艺Ⅰ的有效渗层深度增加18.8%；喷丸后表层硬度均明显提高，工艺Ⅰ提高50HV左右，而工艺Ⅱ最高提高约90HV。在次表层0.3～1.0 mm范围内，工艺Ⅳ的硬度均比工艺Ⅲ高。高浓度渗碳导致了次表层硬度的提高和有效渗层的增加，强力喷丸的形变强化效应和引入的残余压应力，有效弥补了因大量残留奥氏体所造成表面残余压应力下降的不利影响。在高应力条件下，复合强化效果受到影响。

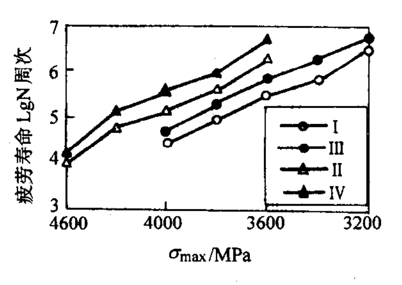


图15.3-21　接触疲劳试验结果

材料：20CrMnTi钢；工艺：Ⅰ—930℃渗碳，碳势1.05%，850℃淬油，190℃回火；
Ⅱ—930℃渗碳，碳势1.3%，880℃淬油，190℃回火；
Ⅲ—工艺Ⅰ＋强力喷丸（HC－34型喷丸机，用直径2.8 mm、硬度48～55HRC的钢丸，喷丸强度f_a＝0.56 mm）；
Ⅳ—工艺Ⅱ＋强力喷丸（喷丸条件同Ⅲ）

渗碳加碳氮共渗、加工硬化（压延、喷丸等），是在渗碳后加碳氮共渗工序，以期在随后的淬火中在表层形成大量的残留奥氏体，然后通过压延等使表面进一步硬化。这种复合处理能形成很硬而又富有韧性的表层，提高了使用寿命，并能获得很高的疲劳强度。

碳氮共渗加氧化抛光复合处理，国外商品名为QPQ（Quench－Polish－Quench）工艺。该工艺的氮碳共渗温度一般为540～580℃，时间0.5～3 h，在氧化盐浴中的浸渍时间在5～20 min范围内。经QPQ工艺处理的工件，其耐磨性能优良（如图15.3-22所示），耐蚀性也很高（见表15.3-11），表面乌黑发亮，在适当场合可代替镀铬，解决电镀污染问题。目前国内外在汽车、摩托车、照像机、兵器等零部件上应用较多。

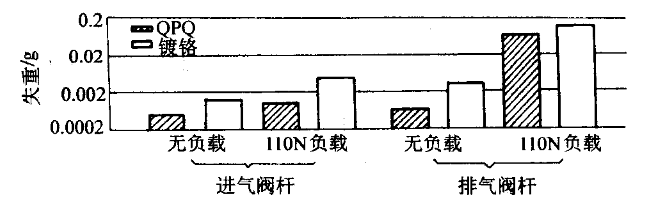


图15.3-22　QPQ与镀铬耐磨性比较（发动机阀门杆）



表 15.3-11　QPQ 工艺与几种电镀层盐雾试验结果

表面处理	每 24 h 失重/g·m^{-2}
QPQ 工艺	0.34
12 μm 硬铬	7.1
20 μm 软铬 + 25 μm 硬铬	7.2
20 μm 硬铬	2.9
37.0 μm 铜 + 45.0 μm 镍 + 1.3 μm 铬	0.45

渗氮与气相沉积复合，如渗氮后用 PVD 或 CVD 法沉积 TiN、TiC、CrN、Ti（CN）等膜层，尤其是离子渗氮 - PECVD TiN 膜已做过很多研究，并已开始进入工业应用。TiN、TiC、DLC（类金刚石）等硬质膜层，其优异的耐磨性、减摩性、耐蚀性等能否得到充分发挥，在很大程度上取决于薄膜与基体的结合状况。试验表明，钢铁材料渗氮后在其表面形成的氮化物层和扩散层，提高了零件表层的硬度和基体的承载能力，这不仅使表面膜抵抗变形能力增强，同时由于膜层下面形成了一个较平缓的硬度过渡区，当载荷作用时，从膜到基体应力分布的连续性也较好。另外渗氮时产生的多种氮化物、氮碳化物具有与一些膜相似的晶体结构和相近的晶格常数，这又改善了薄膜又基体间的结构匹配性，甚至可使沉积的薄膜在这些化合物上外延生长，从而减少膜基界面的应变能，提高膜基结合强度。该复合处理不仅适用于高碳高合金钢刀具、模具的表面强化，也适用于提高中、低碳合金钢零件的耐磨性、耐蚀性。在工艺上 PECVD 从放电原理到设备结构与离子渗氮均基本相同，处理温度、反应气体压力也相同，因而非常适合这种复合处理。值得注意的是，不同钢种渗氮层的组织及复合处理时渗氮层组织的变化对膜基结合性能有着非常重要的影响，处理中应避免所谓“黑色层”(Sun 等分析主要由 α-Fe 构成，认为是由铁渗氮物 γ'-Fe_4N、ε-$Fe_{2\sim3}N$ 脱碳分解形成）的出现而使得膜基结合性能变差。

在 Al 或 Al-Ti 渗层中夹嵌 Al_2O_3 陶瓷可使渗层具有非常优异的抗高温氧化、抗热疲劳和冲蚀磨损性能。用固体粉末法时，先将 Al_2O_3、TiO_2（粒度为 1～20 μm）和黏结剂（丙烯酸树脂溶于甲苯或丙酮）按比例调成料浆，用刷涂、浸渍或喷涂等方法涂敷于零件表面，干燥后埋入由 60% Al_2O_3 + 40%渗剂（34% Al + 61% Ti + 5%碳粉），另加 0.2% NH_4F 组成的粉末中，在氢气保护下 1 050℃保温 3～4 h，钛与铝的卤化物气体透过陶瓷层与基体产生互扩散，形成以铝为主的铝钛共渗层，陶瓷夹嵌在渗层内。含陶瓷层厚度约 25 μm，渗层厚度为 50 μm。除粉末法外，还可用电泳法或熔浴法获得这种渗层。用镍基合金渗铝及渗铝夹嵌陶瓷进行对比试验发现，后者的氧化失重率下降到渗铝层的 2%以下；热腐蚀试验的失效时间是渗铝层的 4 倍以上。

2.5　含激光处理的复合强化层

(1) 激光制备表面复合涂层

利用高密度能源的激光束对金属表面进行改性和强化，制备各种高性能的复合涂层，已被国内外研究界和工程界所关注，并有了不少开发应用成果。

1) 激光熔覆复合涂层　目前对激光熔覆的研究主要是在一般材料表面包敷 Co 基、Ni 基、Cr 基等合金及 WC，TiC，Al_2O_3 等陶瓷材料，以提高所需要的表面性能。激光熔覆工艺常用的基体材料、熔覆材料及应用范围见表 15.3-12。

表 15.3-12　激光熔覆材料及应用范围

基体材料	熔覆材料	应用范围
碳钢、铸铁、不锈钢、合金钢、铝合金、铜合金、镍基合金、钛基合金等	纯金属及合金，如 Cr、Ni 及 Co、Ni、Fe 基合金	提高耐磨、耐蚀、耐热等性能
	氧化物陶瓷，如 Al_2O_3、ZrO_2、SiO_2、Y_2O_3 等	提高绝热、耐高温、抗氧化等性能
	金属、类金属与 C、N、B、Si 等元素组成的化合物，如 WC、TiC、SiC、B_4C、TiN 等并以 Ni 或 Co 基材料为黏结金属	提高硬度、耐磨性或耐蚀性等

沙漠汽车风冷发动机缸套极易磨损，一种利用激光熔覆陶瓷涂层来提高缸套耐磨性的研究取得了明显成效。该研究选择 Ni-Cr-B-Si 为基础合金，加入 50% 左右的镍包碳化钨——Ni（WC）陶瓷作为硬质相，通过热喷涂进行预置，而后用激光将其熔覆。熔覆后的铸铁缸套表层可分为熔覆层、淬硬区和铸铁基体三个区域。熔覆层与基体为冶金结合。熔覆层组分比较均匀、无缺陷、无裂纹，在软基体上弥散分布着 WC 颗粒。覆层的硬度分布如图 15.3-23 所示，其耐磨性提高达 6 倍以上。

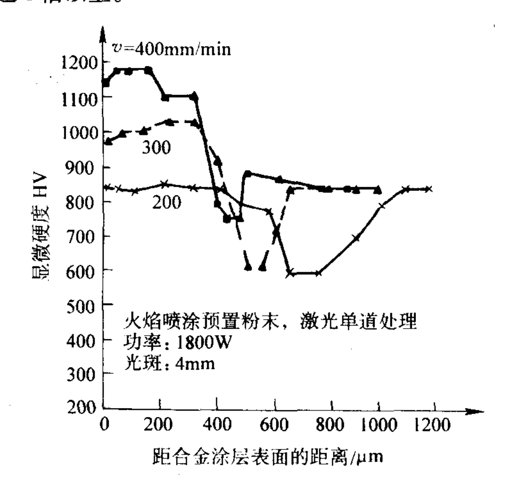


图 15.3-23　热喷涂 + 激光熔覆陶瓷涂层硬度分布（Ni60∶Ni（WC）= 1∶1 合金粉末）

含粗颗粒 WC 的陶瓷涂层在冶金、矿山、煤炭、石油等工业部门承受严重磨粒磨损的零件中得到了成功的应用。在常规堆焊工艺中，因 WC 颗粒发生烧损导致其硬度大幅度下降。某单位研究了激光熔覆粗颗粒 WC 复合涂层的干砂磨粒磨损性能，并与氢原子堆焊粗颗粒 WC 管状焊条、氧乙炔堆焊粗颗粒 WC 实心复合焊条所得到的复合涂层的耐磨性进行了对比。试验所用的 WC 颗粒尺寸为 450～900 μm，含量 60%（质量），黏结金属为 Ni60 等镍基合金，基材选用 20Ni4Mo 钢。用上述三种方法制得的陶瓷涂层试样均在同一条件下进行后续的渗碳淬火。在干砂磨损试验机的试验及金相分析表明，激光熔覆粗颗粒 WC 复合涂层的耐磨性明显优于氢原子焊层与氧乙炔焊层，其关键因素是前者 WC 颗粒的烧损程度低和硬度高。

金属及合金基材经激光熔敷处理后，熔覆层的硬度、耐磨性等性能均能得到较大幅度的提高。如在 15MnV 钢上熔覆 Ni 基 WC 合金可制备 1 090～1 150HV 的复合涂层，其耐磨性较基材提高两倍以上；对 60 钢进行碳钨激光熔覆后，硬度最高达 2 200HV 以上，耐磨料磨损性能为 60 钢基体的



20 倍左右；对 AISI1016 钢激光熔覆 Fe-Cr-Mn-C 合金层的滑动磨损结果表明，其耐磨性优于钴基耐磨合金（Stellite 6）；在铸铁表面激光熔敷 FeCrNiSiB 自熔性合金的耐磨性试验得出，涂层的耐磨性比基体提高了 4～5 倍；将 Ni-Al-Cr-Hf 合金粉末涂于 Rene－80 合金上进行激光熔覆，可显著提高其在 1 200℃时的抗高温氧化性能；Incoloy 800H 合金表面激光熔覆 Ni-Cr-Al-Zr-Y 涂层，也显著改善基材合金的抗高温氧化性能；在 ZL109 铝合金表面先覆 Si，WC，Al_2O_3，MoS_2 等涂层，而后进行激光熔覆，在铝合金表面形成了具有高硬度的耐磨或减摩层，其耐磨性可提高 2～6 倍；对 Ti－6Al－4V 合金表面熔覆 TiC，测得其摩擦系数仅为 Ti－6Al－4V 合金的二分之一。在 Ti－6Al－4V 和 2024 Al 合金上分别熔覆 TiC 和 WC 陶瓷，熔覆层的耐干砂橡皮轮磨粒磨损性能相应地比基体提高 13 倍和 38 倍。

2）激光合金化复合涂层　对激光合金化的研究集中在基材的选择、合金粉的配比、激光工艺参数的选择、涂层的组织和性能分析等方面。表 15.3-13 为激光合金化处理所用的基材、添加的合金元素及获得的表面硬度。

表 15.3-13　不同材料激光合金化的硬度

基体材料	添加的合金元素	硬度 HV
Fe、45、40Cr	B	1 950～2 100
45、GCr15、TC6 工业纯 Ti	MoS_2、Cr、Cu	耐磨性提高 2～5 倍
T10	Cr	900～1 100
ZL104 铸铝合金	Fe	480
Fe、45、T8A	Cr_2O_3、TiO_2	达 1 080
Fe、GCr15	Ni、Mo、Ti、Ta、Nb、V	达 1 650
1Cr12Ni12MoV	B 胺盐	1 225 950
Fe、Q235、45、T8	C、Cr、Ni、W、YG8	达 900
Cr18Ni9	TiC	58HRC
工业纯钛	化合物 金属 非金属	1 600～2 300 820～930 570～790
Fe	石墨	1 400
Fe	TiN、Al_2O_3	2 000
45	WC＋Co WC＋Ni＋Cr＋B＋Si WC＋Co＋Mo	1 450 700 1 200
铬钢	WC TiC B	2 100 1 700 1 600
铸铁	FeTi、FeCr、FeV、FeSi	300～700

对 45 钢进行 NiCr 合金化后，硬度为 728HV，合金层耐磨性比基体材料高 2～3 倍，在高速高载下尤为明显；在 45 钢上制备的 TiC-Al_2O_3-B_4C-Al 激光合金化复合涂层，其耐磨性与 CrWMn 钢相比，是后者的 10 倍。用此工艺处理的磨床托板比原用 CrWMn 钢制托板寿命提高了 3～4 倍；在工具钢表面进行 W、WC、TiC 的激光合金化表明，由于马氏体相变硬化、碳化物沉淀和弥散强化的共同作用，使合金层耐磨料磨损性能明显增强；美国 AVCO 公司采用激光合金化工艺处理了汽车排气阀，使其耐磨性和抗冲击能力均得到提高；铝硅合金经激光 Ni、Cr 合金化后，合金层硬度为 140～180HV，经环块磨损试验，耐磨性比原硅铝合金提高 2～4 倍；对于 Ti 合金，利用激光碳硼和碳硅共渗的方法实现了表面合金化，硬度由 299～376HV 提高到 1 430～2 290HV，与硬质合金对磨时，合金化后耐磨性可提高两个数量级；对于 20CrNiMo 和 20CrNi4Mo 钢在渗碳、渗硼后，经激光熔化使合金元素重新分布并均匀化，并消除了 Fe_2B 相的择优取向。可使硬度略有增加，并提高了耐低应力磨料磨损性能。

3）其他含激光处理的复合强化层　先电镀再进行激光表面处理的实例也较多。如有的试验中，先用 Watts 镀镍溶液加 ZrO_2 微粒制备 Ni－ZrO_2 复合镀层，而后进行激光合金化处理（激光功率 $P＝1\ 000$ W，扫描速度 $v＝700$ mm/min，光斑直径 $D＝6$ mm）。处理后比原复合镀层的硬度提高 6%，磨损量减少 20%，耐高温氧化性提高 10%；与高温镍基合金 K17 相比，硬度和耐磨性相近，耐高温氧化性提高 20%。

与激光相变硬化相复合的表面处理也有一些试验，如某部将扭力轴堆焊修复后再进行激光相变硬化处理，取得了较好效果。履带重载车辆悬挂装置的细长零件扭力轴（长 2.18 m）由 45CrNiMoVA 钢制造，其轴头热处理硬度≥50HRC，与支座中的滚柱直接接触。由于工作条件恶劣，轴头容易磨损。为了修复严重磨损的轴头，先用 D132 焊条（含 C0.34%，Cr3.00%，Mo1.40%）进行堆焊，而后再进行激光处理，并比较了高频感应加热淬火、激光强化、堆焊后激光强化三种试样的接触疲劳寿命。结果证明，堆焊后激光强化试样在各种接触应力下的接触疲劳寿命均最高。其中单纯激光强化所采用的优化参数为：激光功率 $P＝2\ 000$ W，扫描速度 $v＝300$ mm/min，光斑直径 $D＝5$ mm；堆焊后的激光强化所采用的优化参数为：$P＝2\ 000$ W，$v＝600$ mm/min，$D＝5$ mm。

35CrMo 钢离子渗氮后再进行激光相变硬化处理，可进一步提高材料表面的硬度和耐磨性。图 15.3-24 示出了这种复合表面处理与单一渗氮处理和单一激光相变硬化处理的硬度随距表面的深度的变化情况。图中曲线表明，复合处理的表面硬度最高，可达 950HV，硬化层深也达到 0.46 mm，均明显高于单一表面处理的数值；三种试样在 NUS－ISO－1 型往复磨损试验机上进行耐磨性比较得出，复合表面处理的耐磨性比单一离子渗氮提高约 75%，比单一激光处理提高 38%。XPS 分析表明，激光辐照后使表面渗氮层深度明显增加，在复合处理试样中 0.3mm 深处仍有氮原子存在，而单一离子渗氮试样到 0.2 mm 处氮原子已经消失。

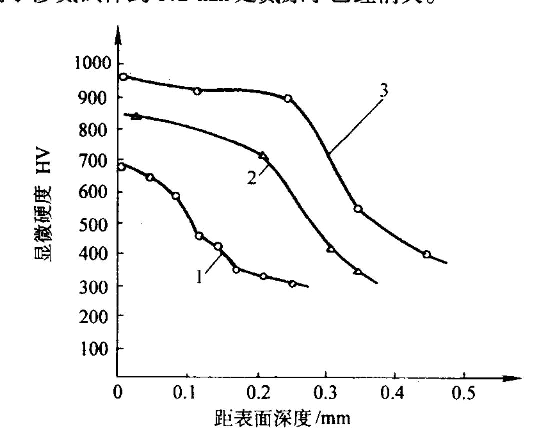


图 15.3-24　离子渗氮＋激光相变硬化处理与单一处理表面硬度分布

试样材料：35CrMo 钢；热处理：850℃油淬和 550℃回火 2 h，硬度 380HV

表面处理：1—540℃离子氮化 10 h

2—2.5 kWCO_2 激光相变硬化：激光功率 400 W，激光束直径 3 mm；移动深度 10 mm/s

3—1＋2 复合处理

(2) 激光增强沉积

激光增强沉积（或激光诱导沉积、激光镀）可包括激光增强电镀（LEED）、激光诱导化学镀（LID）、激光化学气相沉积（LCVD）、激光物理气相沉积（LPVD）等工艺。

激光增强沉积与普通电镀相比具有如下优越性：

1）沉积速度高　比普通电镀可高出 2～3 个数量级，结合溶液喷射时，镀金速度可达到 30 μm/s 以上。

2）适用范围广　不但能在金属上沉积，还可在多种半导体（Si、InP、GaAs）、绝缘体（陶瓷、微晶玻璃、聚酰亚胺、聚四氟乙烯）等材料上直接镀敷。

3）沉积选择性强　可实现无掩膜微区沉积的直接写入，金属线条宽度可以达到 1～2 μm。

4）结合性能优良　镀层与基体有一定的相互扩散作用。

5）工艺性好　可在常温下工作，工艺简化，易于实现微机控制，通过控制激光束的扫描轨迹可精确镀制各种线路图形。

激光增强沉积的机理有以下几种情况：

1）热解机理　利用激光的局部高温，特别是脉冲激光，瞬间达到很高的微区温度，使某些金属络合物产生热裂解。这种裂解反应可使金属实现微区局部镀。

2）光解机理　某些化合物在特定波长的激光照射下发生分解，实现金属化学沉积。

3）光电化学机理　一定波长的激光，当其光子能量大于半导体的禁带宽度时就可能与金属离子结合并使之沉积。而空穴则可以产生氧化反应，或使基体溶解。以光电化学机理沉积的基体一般为半导体，如 InP，在 $InP/HAuCl_4$ 体系中用氩离子激光照射，不通电就可观察到金的沉积。

1978 年 IBM 公司首次研究了 Ar^+ 激光增强 Ni、Au、Cu 的电沉积过程。20 世纪 80 年代后，对其理论和应用的研究不断深入，其应用领域愈来愈广。

1）激光增强电镀　激光增强电镀（LEED）是以高密度激光束辐照液－固分界面，造成局部温升和微区搅拌，从而诱发或增强辐照区的化学反应，引起液体物质的分解，并在固体表面沉积出反应生成物。

激光增强电镀可以分为普通激光增强电镀和激光喷射电镀，沉积机理主要是激光的热效应。普通激光电镀的实验装置有多种形式，图 15.3-25 所示是其中的一种。

整个过程在恒电位仪的控制下在聚四氟乙烯或玻璃容器中进行。电极直接浸入电解液中，间距约 1 cm。激光束一般通过阳极上的小孔直接照射在阴极上。激光波长的选择应考虑尽量避免电解液的吸收，用得较多的是 Ar^+ 激光。普通激光增强电镀也可采用两电极体系，阳极一般采用 Pt 片，而阴极则用一块预蒸镀上一层金属原子的玻璃片，如蒸镀 Ni、Mo、Cu、W 等，其厚度一般为 20～200 μm，使玻璃导电。

激光增强电镀 Cu 的研究较早已较成熟。电镀装置即采用图 15.3-25 所示的三电极体系。电解液采用 0.05 $molCuSO_4$ 和 1 $molH_2SO_4$ 的混合体系。在待沉积的阴极电极上预先沉积

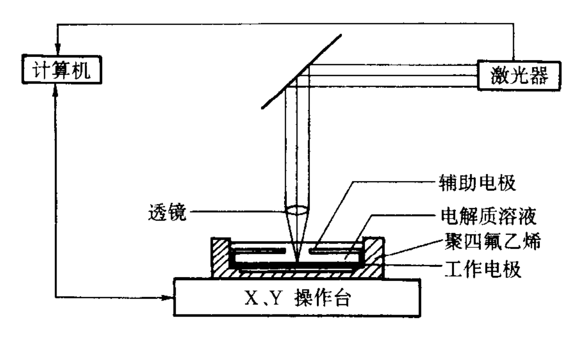


图 15.3-25　激光增强电镀试验装置

一层厚约 50～1 000 nm 的 Cu 膜或 Au 膜。激光光柱直径 100～500 μm，能量密度为 0.1～2 kW/cm^2，波长为 514.5 nm。在此条件下，可制得宽度在微米级的铜线，通过微机对 X－Y 操作台的控制可进行图形的沉积。

激光喷射电镀装置大致上与激光增强电镀相似，其主要特色就在于其喷嘴。该装置的阳极装在压力室内，可以是 Au 片或 Pt 片，片上有小孔，以利于激光穿过此孔后通过喷嘴照在阴极表面上。同时，从加压室出来的电解液以一定的流速通过喷嘴射到阴极表面上，沉积出金属。其镀速相当快，且可以和微机联用。

激光喷射电镀由 IBM 公司在 1985 年首先提出，它是在激光增强电镀的基础上发展的一种新技术。目前主要用在印刷线路板图形的直接制作以及插件的局部电镀等方面。用得较多的是用金的氰化物来沉积金，其基材一般是合金。当激光功率大约为 20～25 W 时，用直径 0.3 mm 的喷嘴可得到 20 μm/s 的镀速。激光不仅能加快金的沉积速度，更能很好地改善沉积金的形态。IBM 公司得到的金镀层由极微小的颗粒组成，没有孔隙，和基体的结合力相当好。另外还可用激光喷射电镀在不锈钢基体上沉积金，电镀液采用 $KAu(CN)_2$、磷酸盐和微量添加剂组成的混合物，其 pH 值约为 6.4，维持温度在 20±2℃，激光波长为 514.5 nm，功率为 0.8 W。阳极用镀铂黑的铂丝绕制而成，阴极为不锈钢圆盘，移动速度为 80 μm/s，喷嘴直径为 0.5 mm。

2）激光诱导化学镀　激光诱导化学镀就是利用激光的光效应来激发化学镀过程，从而实现金属的微区镀敷。它无需外加电源，可以在多种基体上在常温溶液中一步沉积出金属，工艺简单，易于实施。该技术可以利用图 15.3-25 所示的装置，只是因为无需电源，而没有阴阳极。激光可直接照射在待沉积的基体材料上，通过控制 X－Y 载物操作台或激光束的移动来进行图形的沉积。

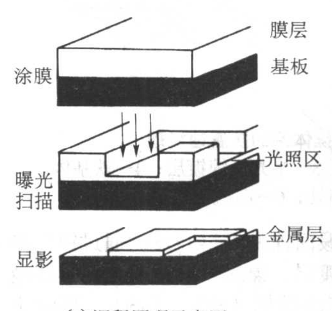
目前在研究中曾使用染料激光、连续或脉冲氩离子激光、Nd－YAG 激光、氪离子激光、铜蒸气激光等多种激光器，研究了在 InP、Si、GaAs、Si_3N_4 陶瓷、聚酰亚胺等非金属材料上沉积 Au、Cu、Pt、Ni、Zn、Pd、Cd 等过程。如可在 P 型、n 型及未掺杂的 InP 上激光诱导化学沉积 Pt、Cu、Ni。可用染料激光器，电解液为 $HPtCl_6$、$CuSO_4$、$NiSO_4$ 混合液。其过程机理是脉冲激光束产生了局部瞬时高温，使镀液发生微区分解，生成的金属沉积在基体表面上。还可在半导体硅片及砷化镓和聚酰亚胺材料上激光诱导化学镀金。半导体镀金机理主要是由于半导体在激光照射区产生了电子－孔穴对，使金属离子还原而沉积在基体光照区表面；而在聚酰亚胺上的沉积机理则主要是激光引发了电子转移，亚胺转变为胺类物质使金属离子获得了电子后被还原沉积在光照区。Cr、Mo 是两种在有源光电器件和集成光路的研制中较为重要的金属，激光诱导化学镀 Cr、Mo 也已经实现。其原材料分别为 $Mo(C_6H_6)_2$ 和 $Cr(C_6H_6)_2$，光源是 488 $nmAr^+$ 激光。沉积的机理是上述材料的光热分解。沉积装置采用激光从基体材料背面入射方式，激光透过基体材料聚集照射在基体与镀液的界面上，以避免溶液对激光的大量吸收而严重影响沉积膜的质量。

3）固态膜法激光诱导金属沉积　固态膜法激光诱导金属沉积是将金属的有机化合物涂敷在基体表面，然后用激光照射使其分解，纯金属被还原出来并局部沉积在基体表面。与液相激光镀相比，固态膜法工艺简单，操作方便，且易于与常规工艺的光刻技术兼容，故早在 80 年代中期就开始得到发展。

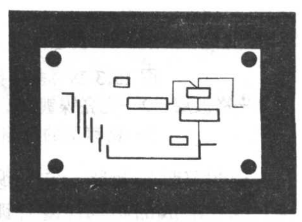
固态膜法激光镀的原理如图 15.3-26a 所示。其工艺流程一般为：基体活化—涂浆—激光扫描—清洗浆料—热处理—化学镀增厚—电镀。其中热处理是为了清除镀层中的杂质；



化学镀和电镀是为了提高镀层的电性能。图 15.3-26b 所示的是在陶瓷基板上沉积的电路。固态膜法激光镀金时，其原材料可用 Au 的络合物 NH_4AuCl_4，载体材料一般为硝化赛璐珞。先将硝化赛璐珞和 NH_4AuCl_4 分别溶于 $CH_3(CH_2)_4OO(CH_3)$和乙醇，再将两种溶液混在一起，硝化赛璐珞和 NH_4AuCl_4 的比例约 3:1。用离心式涂胶机将这种混合溶液在机体上涂敷一层均匀的胶状膜，在 80℃烘 30 min，然后用 193 nmArF 准分子激光曝光，使活性物质分解，生成的 Au 留在基体材料上。然后将样品置于 CH_2Cl_2 中显影，除去其余的活性物质，即可得到沉积金。此过程的机制为 Au 的固相光化学分解沉积，Au 线最小宽度可达亚微米级，Au 膜的附着强度也很高。



(a) 沉积原理示意图



(b) 陶瓷基体上沉积的电路图形

图 15.3-26　固态膜法激光镀示意图

上述几种激光无掩膜局部沉积技术在电接插件局部镀方面可大幅度减少贵金属的消耗，在集成电路等微电子器件制作中具有广泛的应用前景。

4）激光 CVD　激光化学气相沉积（LCVD），也称激光辅助化学气相沉积（LACVD），是使用激光的能量激活 CVD 化学反应。LCVD 存在两种可能的机制：光热解机制和光化学机制。光热解机制是光子加热了基板，使在其上方的气体裂解，从而产生所要求的 CVD 反应。显然光热解沉积要求基板对激光的吸收系数较高，且熔化温度必须高于气体的裂解温度。而激光波长必须选择能使气体分子对激光能量的吸收很小或根本不吸收。光热解机制涉及的沉积机理和化学反应在本质上与热 CVD 没有什么根本不同，但光热解反应相对于热 CVD 的一个优点是可以利用激光束快速加热和脉冲特性在热敏感基板上进行沉积。光化学机制则是依靠光子的能量直接使气体发生分解（单分子吸收）。此时多要求使用紫外光，因为紫外光具有足够的光子能量去打断反应气体分子的化学键。准分子激光器是普遍采用的紫外激光器，可以提供能量范围在 3.4 eV（XeF 激光器）到 6.4 eV（ArF 激光器）。光化学机制对基板类型没有要求，可在室温下沉积，但因为其沉积速率太慢而大大限制了它的应用。典型的 LCVD 系统如图 15.3-27 所示。

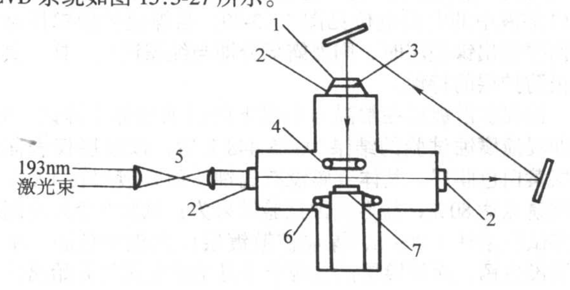


图 15.3-27　激光 CVD 系统示意图

1—光栏；2—窗口；3—衰减器；4—反应气体入口喷嘴；5—缩小望远镜；6—副产物气体排放口；7—加热器

目前 LCVD 的主要应用是半导体器件的“直接写入”，使卤化物一次沉积具有线宽仅为 0.5 μm 的完整线路花样。也可以制作空心硼纤维和碳化硅纤维。

此外，还有激光物理气相沉积（LPVD），它可制备 BN 膜、半导体膜、电介质膜、陶瓷膜等。

2.6　其他表面技术的复合

1）电刷镀与喷熔相复合　当喷熔工艺用在难喷熔材料或用在同一零部件上含异种金属的基体材料时，为解决粉末在喷熔过程中呈水珠状的不浸润问题，采用电刷镀改善基材的表面性能，是使喷熔顺利进行的有效办法。如某部在 38CrMoAl 柱塞、5Cr21Mn9Ni4N 和 69A 焊条的异种金属排气门、1Cr18Ni9Ti 阀座上分别用 Ni02，Co8002，Fe8001 合金粉末喷熔，都不同程度地出现冒泡等不浸润现象。用短时间的多次交替活化，在基材表面刷镀一定厚度的镍镀层，而后再喷熔相应合金粉末，由于在 1 100℃喷熔中界面元素的扩散和Fe-Ni，Ni-Co 等固溶体的形成，在基材表面得到了牢固的熔覆层。运用该复合工艺已成功地修复了数百根柱塞。

2）电刷镀与离子注入复合　目前使用最多的镍及镍合金刷镀层的硬度一般不超过 60HRC。为了进一步提高其硬度和耐磨性，某部分别在厚度 0.1 mm 的快速镍、碱铜和镍－钨 50 刷镀层上进行了氮离子注入，注入使用的加速电压为 50 kV，注入剂量为（3～5）$\times 10^{17}$ 离子/cm^2。测试得出，注氮后的快速镍和碱铜镀层的显微硬度均为未注氮镀层的 1.7 倍，镍－钨 50 镀层为 1.43 倍；在 SKODA—SAVIN 磨损试验机上测得，注氮后的快速镍、碱铜、镍－钨 50 镀层的耐磨性分别为未注入镀层的 1.3、1.7、1.3 倍。

此外，还有喷丸、滚压等表面形变强化与电镀、热处理等技术的复合，导电胶粘涂与电刷镀的复合，焊补、修光与电刷镀的复合等。

3　以增强耐蚀性为主的复合表面技术

由于零件表面性能主要取决于它的材料构成及其组织结构特性，因而运用前面介绍的一些复合表面技术，几乎均可设计并制备出所需高耐腐蚀性能的表面。下面列举的一些以增强耐蚀性为主的复合表面技术可供设计和选择时参考。

3.1　耐蚀复合镀层

（1）复合电镀层

复合镀锌可以提高镀锌层的耐蚀性。复合电镀 $Zn\text{-}TiO_2$ 镀层经彩色钝化处理后，中性盐雾试样证明其耐蚀性比纯锌镀层提高两倍以上。

锌－铝复合镀层（镀液由 $ZnSO_4$、250# 铝粉及抑制铝粉溶解的物质等组成）具有很高的耐蚀性。镀层中，锌与铝组成腐蚀电池，因铝表面存在氧化膜，故铝为阴极。由于氧在铝上的扩散速率低，电子转移受阻，致使电极过程减慢，金属锌的阳极溶解速度下降。锌－铝复合镀层的耐蚀寿命远远高于锌镀层及电镀锌后作扩散处理的镀层。如用镀层的腐蚀失重代表其腐蚀速度，试验测得电镀锌层、电镀锌后扩散处理层、电镀 Zn-Al 复合镀层的腐蚀速度［g/（m^2·日）］依次为 30～40、20～25、2～5。锌－铝复合镀层的焊接性比电镀锌好；在其上涂装后的协同效果比锌镀层上涂装好得多。

锌-氧化铝复合镀层的耐蚀性也优于镀锌层，其中 Al_2O_3 的粒径可取 1～5 μm。

Ni-Pd 复合镀层的化学稳定性高于普通镍镀层，这是由于钯的标准电极电位比镍正得多，在腐蚀微电池中，钯是阴极。在复合镀层中只要含有不到 1% 体积分数的钯微粒，即可使基质金属镍强烈地阳极极化，结果引起镍层阳极钝化，提高了复合镀层的化学稳定性。根据相同的原理，除钯之

外，还可向复合镀层中引入比较便宜的铜、石墨、或导电的金属氧化物（Fe_3O_4、MnO_2 等）微粒，也能起到提高以镍、钴、铁、铬、铝为基质金属的复合镀层的化学稳定性的作用。

目前，按照不锈钢中 Fe、Ni、Cr 合金元素的比例，电沉积出 Fe-Ni-Cr 三元合金尚较难实现，但若将铬以微粒形式悬浮于镀液中，电沉积出（Fe-Ni）-Cr 复合镀层，则比较容易，这种复合镀层再经过热处理扩散后可形成与不锈钢成分相近的合金。天津大学郭鹤桐等人根据这个思想，采用复合电镀法制取了成分类似于 304 不锈钢的 69Fe－16Ni－15Cr 的复合镀层。其采用的镀液由 $FeSO_4$、$NiSO_4$ 及金属铬粉（平均粒径 3 μm）等成分组成。

对制取的（Fe-Ni）-Cr 复合镀层在氮保护气氛中以 950℃×16 h 进行扩散热处理，其耐蚀性能较未经处理的复合镀层提高了 20 多倍，已接近 304 不锈钢。由于热处理后的组织为以 γ 相为主兼有一定量 α 相和（Fe、Cr）$_{23}$$C_6$ 合金碳化物的混合组织，所以镀层的耐蚀性较单一 γ 相的 304 不锈钢稍差一些。

（2）复合机械镀锌

机械镀因具有镀层无氢脆、耗能小、污染少、生产效率高、成本低等优点，在国外应用相当普遍。机械镀是把冲击介质（如玻璃球）、促进剂、光亮平整剂、金属粉和工件一起放入镀敷用的滚桶中，并通过滚桶滚动时产生的动能，把金属粉冷压到工件表面上而形成镀层的工艺。适合于机械镀的多是软金属，常用的是锌、镉、锡及其合金。普通机械镀锌外观不如电镀层平滑、光亮，存在微小的凹凸及厚度不均匀等问题。从而影响了镀层的致密性和耐蚀性。一种在机械镀过程中添加少许惰性聚合物颗粒的复合机械镀工艺，使镀层表观及性能得到了改善。其主要工艺步骤仍然是：脱脂—漂洗—酸洗—漂洗—闪镀—镀锌—分离—漂洗—干燥。惟一不同的就是在镀锌过程中，随着锌粉的加入，添加一定量的惰性聚合物微粒（如聚乙烯）。该微粒粒径在 0.5～5 μm，加入量为锌粉的 5%～10%。微粒的加入可起到润滑和填充作用，能有效地提高锌粉的利用率，显著增加镀层的耐腐蚀性和耐磨性。

3.2 多层镍-铬镀层

现今多层镍-铬镀层已成为在严酷环境下使用的钢铁零件的防护装饰性镀层，在摩托车、汽车等户外交通工具上得到越来越广泛的应用。多层镍－铬体系具有优良的耐蚀性和外观。从单层镍到双层镍、三层镍体系，其耐蚀性和外观依次得以改善。单层镍体系在铬层缺陷处开始针孔腐蚀，并迅速穿透镍层至基体；双层镍体系腐蚀向横向伸展，腐蚀坑呈“平底”特征；三层镍体系腐蚀点较小，当其中的铬层为微孔铬时，磨蚀呈分散状，延缓了腐蚀向纵深发展。据报导，厚度为 30.5 μm 的双层镍耐蚀性优于厚度为 51 μm 的单层镍，也优于 40 μm 铜-镍-铬镀层。目前常采用的多层镍-铬组成类型有：

半光亮镍-光亮镍-铬。

半光亮镍-光亮镍-镍封-铬。

半光亮镍-高硫镍-光亮镍-铬。

半光亮镍-高硫镍-光亮镍-镍封-铬。

多层镍体系的防腐蚀机理如图 15.3-28 所示。其中，半光亮镍镀层电位较正，耐蚀性较高，光亮镍电位较负，耐蚀性较低。将半光亮镍作底层，其上镀光亮镍，则相对半光亮镍，光亮镍是一个阳极性镀层。若光亮镍镀层中有孔隙并进入水电解质，就形成了以光亮镍镀层为阳极、半光亮为阴极的微电池，使腐蚀沿横向在光亮镍镀层中扩展，保护了半光亮镍镀层和底层。通常在双层镍体系中二层镍间的电位仅相差 130 mV，防护能力不强。为此可在半光亮镍和光亮镍层之间增加一层含硫量很高（约 0.15%）的 1 μm 厚的镀层。因这层高硫镍电位更负，所以当光亮镍层有孔隙时，该层就成为阳极，保护了半光亮镍和光亮镍层。为提高耐蚀性和抗暗性，在光亮镍层上常镀一层铬层。在铬、镍微电池中，镍为阳极。为分散腐蚀电流，使腐蚀不向纵深发展，宜镀微孔或微裂纹铬，而要形成这种铬层，常先镀一层复合镍层，称为镍封。

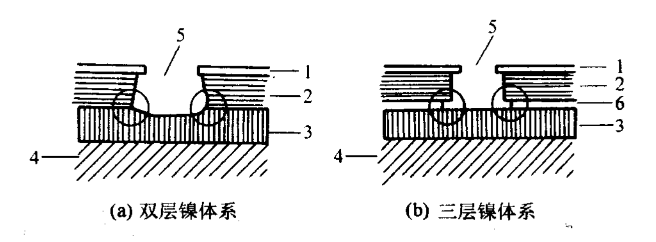


图 15.3-28 多层镍体系的防腐蚀机理

1—铬镀层；2—光亮镍镀层；3—半光亮镍镀层；4—铁基体；5—铬镀层的缺陷处；6—高硫镍镀层

镍封又称镍封闭，它和缎面镍是最早开发的通过镍与微粒共沉积形成的防护性复合镀层。镍封一般是在光亮镍镀液中加入粒径 0.01～1 μm 的惰性微粒（SiO_2、$BaSO_4$、高岭土等）。微粒在镀层内弥散分布，使光亮镍固有的高应力得到松弛；且在其上套铬时由于铬不能在微粒上沉积，结果形成大量的微小孔隙，使得作为腐蚀电池中阳极层的光亮镍暴露面积增加，降低了局部腐蚀电流密度。镍封－微孔铬组合镀层可使镍层暴露面积达 25%～50%。为防止镀铬层光亮度下降，可控制微孔数在（2～5）×10^4/cm^2，镀层厚度在 0.2～2 μm。用镍封和缎面镍（缎面镍目前用在装饰及汽车防光反射器件上较多，其工艺与镍封类似）套铬工艺可成倍提高 Ni－Cr 或 Cu－Ni－Cr 组合镀层的耐腐蚀能力。

多层镍－铬镀层不仅大大提高了防护装饰性，而且因可以采用较薄镀层而节约了金属。目前国际标准中已对该体系做出了相应的规定。

3.3 镍镉扩散镀层

镍镉扩散镀层是先在钢表面镀一层镍，再在镍上镀镉，然后在一定温度下进行扩散处理而获得的。它是结构钢的中温防护层，在 500℃以下工作环境中能很好地保护钢不被腐蚀和氧化，并具有一定的耐冲蚀能力，外观由橄榄色、淡褐色、灰色到黑色。扩散层是镍和镉的金属间化合物 $NiCd_4$·$NiCd_3$，由于其结构、性能与镍镉合金镀层完全不同，因而在使用上不能用镍镉合金镀层代替它，否则在中温下会使钢基体产生脆断。

镍镉扩散镀层的电极电位为－0.69 V，对低合金钢、不锈钢均为阳极性防护层，它与另外几种中温防护层在 3% NaCl 溶液中的电极电位见图 15.3-29。当镍镉扩散镀层被破坏而裸露出镍底层时，则裸露部分即与纯镍镀层一样，具有阴极防护层的特性。

镍镉扩散镀层在常温与中温下的耐蚀性都比锌镀层好，周期浸渍腐蚀试验的结果为：5 448 h 后，该镀层仅表面附一层黄白色膜层，基体金属没有腐蚀，而锌镀层在 120 h 表面铁锈点达 80%；盐雾腐蚀试验结果为：试验 8 个月经间断喷雾试验累计 1 209 h，镍镉扩散镀层仅出现灰色膜，基体金属没生锈，而锌镀层试验两个半月基体金属就开始腐蚀。

按 HB 5228—1973 试验方法试验，在 550℃×100 h 的条件下，镍镉扩散层与 38Cr2Mo2VA 钢的氧化速度〔g·$(m·h)^{-1}$〕分别为 0.057 与 0.127，前者耐氧化能力比后者高一倍以上。

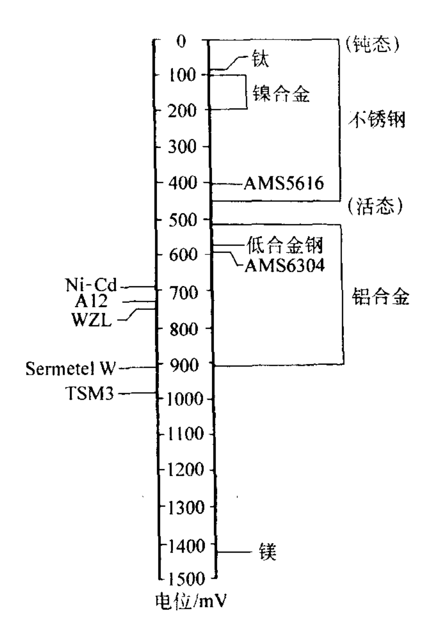


图 15.3-29 几种中温涂层在 3%NaCl 溶液中的电位序
(饱和甘汞电极做参比电极)

镀覆镍镉扩散层的基体材料承受循环载荷的疲劳强度会有不同程度的降低，这是由于电镀时镍镀层的内应力、机械加工时的表面残余应力以及工作时承受的应力相叠加造成的。表 15.3-14 为不同处理方法镍镉扩散层对 Cr17Ni2 材料疲劳性能的影响。可见，Cr17Ni2 钢上直接覆盖镍镉扩散镀层可使基体的疲劳强度下降 20%。为改善这种情况，在工艺上应该做到如下几点。

表 15.3-14 不同处理方法镍镉扩散层对 Cr17Ni2 材料疲劳性能的影响

加工工艺	残余应力 /MPa①		疲劳强度极限 σ_{-1} /MPa	σ_{-1} 增加率 /%
	基体	镀层		
抛光	-480	—	500	—
电镀镍镉扩散镀层	834	343	402	-20
喷丸	567	—	534.5	7
喷丸+镍镉扩散镀层	-500	980	500	—
基体喷丸+镍镉扩散镀层+喷丸	-873	-348	549	10

① 负值表示压应力，正值表示拉应力。

1）对疲劳性能要求较高的钢件，镀前应进行喷丸处理。

2）选择低应力的镀镍溶液，使镀层应力控制在（-34～+103）MPa（负值为压应力）。

3）电镀镍溶液的分散能力较镀镉溶液低，在形状复杂零件的深凹处可能出现未镀上镍而镀上了镉。为防止产生镉脆，在没有镀镍层的表面不许有镉镀层存在。局部电镀在镀与不镀的过渡区，距镍镀层边缘 5～7 mm 范围内的大镍镀层上也不允许有镉存在，如已镀上镉层只允许用化学方法退除。形状复杂零件可用化学镀镍代替电镀镍。

4）镍镀层厚度不低于 5 μm，镉镀层厚度不超过 5 μm。镍和镉镀层的厚度比一般控制在 3:1。通常镍镉扩散镀层的厚度约 3 μm。

镍镉扩散镀层用于在 500℃以下工作的钢零件及要求耐热并耐冲刷的零件。在 335℃加热后对基体性能有影响时，不能用此镀层。

此外，还有 TSM3、A12 等中温防护涂层。TSM3 复合涂层是 Ni-Mg 扩散涂层外加一层很薄的陶瓷涂层，它对钢是一种阳极性保护层，在 3%NaCl 溶液中的电极电位很负，对钢有非常好的保护能力；A12 复合涂层由铝化物涂层外加很薄的陶瓷涂层组成，对钢也是阳极性保护层，该涂层光滑、均匀、耐冲蚀，对基体疲劳性能影响小。

3.4 金属-非金属复合涂层

一般阳极性金属涂层由于存在有孔隙和局部破损，腐蚀介质容易渗透到基体表面，尽管涂层的牺牲阳极作用能够保护基体金属，但损耗了大量涂层材料。若以适当涂料覆盖在金属涂层上将涂层的孔隙封闭，则可阻止腐蚀介质的渗透，从而保护了金属基体和涂层。覆盖在金属涂层上的涂料由封孔涂料底层和耐蚀涂料面层组成。封孔涂料底层应与金属涂层有良好的相容性，能填充涂层的孔隙并附着良好。为了使金属涂层起到钝化作用，底层可采用金属盐类，如铬酸盐、磷酸盐、锶酸盐等，或将金属盐加到涂料中构成耐蚀底漆。耐蚀涂料面层主要要求对腐蚀环境有较好的适应性，能耐腐蚀和老化。这种金属－非金属复合涂层的防护寿命是单一阳极性金属涂层或单一涂装层的若干倍。据 4 000 h 盐雾试验结果，单一阳极性涂层，无论涂层种类如何，24 h 后表面开始产生白锈，330 h 后被白锈覆盖，即涂层本身受到腐蚀。涂层经封闭后，3 300 h 后才出现白锈，经 4 000 h 白锈无明显扩展，没有红锈出现。因而，在同等防护寿命要求的前提下，复合涂层可减少金属涂层的厚度；在同样涂层厚度的前提下，能显著延长涂层的防护寿命。

在金属－非金属复合涂层防护体系中，下述复合涂层具有优异的耐腐蚀等性能。

（1）无机盐铝涂层

无机盐铝涂层是用无机黏结剂和分散的铝粉组成的浆料喷涂后经过干燥、烘烤、固化的涂层。

1）WZL 系列涂层　WZL 系列涂层有四类。Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ类涂层为灰白色或暗灰色，Ⅳ类涂层为带光泽的银灰色。它们都是 650℃以下环境中钢制件良好的保护层，并具有优异的热稳定性。该系列铝涂层的特性为：

Ⅰ类（WZL－1）涂层是阻挡型涂层，用于耐蚀要求较低的环境。

Ⅱ类（WZL－2）涂层对黑色基体金属为阳极性保护层，表面导电，有良好的热稳定性。

Ⅲ类（WZL－3）涂层是双层涂层，底层导电，外层不导电，进一步提高了涂层的耐蚀性。

Ⅳ类（WZL－4）涂层性能与Ⅱ类涂层相同，只是工艺方法不同。

如果在Ⅰ类涂层表面上增加使涂层导电的工序，并再喷涂一层封闭面层时，可得到表面不导电的组合涂层，对钢具有阳极保护能力，有很高的耐蚀性和热稳定性。

WZL 系列铝涂层具有良好的耐大气腐蚀和盐雾腐蚀能力，由于涂层中含有铬酸盐，所以其耐蚀性比纯铝层高。当涂层被划破而露出钢时，涂层的牺牲阳极保护作用优于锌、镉镀层。涂层耐有机溶剂，耐冲刷，可经受磨、钻等机械加工。该涂层是一种全包覆型涂层，涂敷过程不影响基体材料的疲劳性能。WZL 涂层的主要性能如下：

① 耐热性。具有中温防护作用，在 370℃±15℃下加热 23 h，再在 650℃±15℃下加热 4 h，涂层不应开裂或起泡，但涂层外观允许退色。对涂覆 WZL－1 和 WZL－2 的与无涂层的 38Cr2Mo2VA 钢和 1Cr11Ni2W2MoVA 钢，在室温和 350℃下进行疲劳性能对比试验，其循环次数（或疲劳强度）基本相同。

② 耐蚀性。在试片上划上十字交叉线，其每条线长约 35～38 mm，后按 ASTM B117 进行盐雾试验 100 h，除了试片

的任何一边的 3.2 mm 和划线的 1.6 mm 圈，不应有基体金属发生腐蚀，但允许涂层有退色或腐蚀斑点。

③ 耐热水浸渍。在沸水中浸渍（10±0.2）min，取出后不应起泡，也不应有涂层组分溶解出来。

④ 耐油性。按 ASTM D.471 试验方法，室温下在煤油中浸 4 h，试片取出 24 h 后应能满足结合力试验要求；浸入 96℃±10℃的油中 8 h 不应脱皮、起泡和出现轻微软化。

⑤ 表面电阻。用万用表测量，两表笔间距 25 mm，Ⅱ、Ⅳ类涂层及Ⅲ类涂层的底层表面电阻值小于 15 Ω。

2）Sermetel W 涂层　资料介绍 Sermetel W 涂层是一种使用范围很广的黑色金属的耐蚀、耐热涂层，该系列涂层包含的品种很多，其主要性能如下：

① 耐蚀性。对钢具有优异的防护能力，在 5%或 20%的盐雾试验中，可以超过 5 000 h 不生锈，在海洋环境中其耐蚀性远远超过纯铝涂料，优于镉镀层。在工业的、海上的、核的环境中，在淡水、有机酸、酸酐、醇、氨等化学物质中和许多石油产品的设备上是最好的耐蚀涂层之一。它能防止钛和高强钢应力腐蚀和由应力腐蚀引起的裂纹。在锅炉、热交换器和炼油厂的加热器上能长时间防止深度点蚀的产生，对热交换器管道涂比不涂寿命延长 5 倍。

Sermetel W 涂层对钢零件具有牺牲性阳极保护作用，将试样中间去除 12 mm 宽的涂层露出基体金属进行盐雾试验时，可保持 1 000 h。

② 耐热氧化－腐蚀性能。涂层的耐热氧化－腐蚀性能优良，将试样加热到 543℃保温 16 h，然后进行盐雾试验，32 h 为一周期，经过 15 个周期基体没有产生红锈，只有轻微的铝涂层的白色腐蚀产物。涂覆或未涂覆 Sermetel W 涂层的几种钢和不锈钢在 649℃和 871℃下的耐氧化性能见图 15.3-30。

③ 其他性能。Sermetel W 涂层的耐冲刷能力较高，在不同冲击角下的耐侵蚀能力比镍－镉扩散涂层和铝化物扩散涂层至少高两倍；该涂层还具有较好的耐磨性，其耐磨性能远高于有机涂层。涂覆这种涂层的零件在经受轧、锤、剪、磨、钻等加工时，涂层不会剥落，涂层性能也不会改变。

无机盐铝涂层的使用范围为：高强钢的防护层，使用温度不超过 650℃的中温防护层（如发动机叶片于 500℃下的防腐蚀），恶劣环境下钢制件的耐蚀层，钛及其他金属接触腐蚀的保护层等。

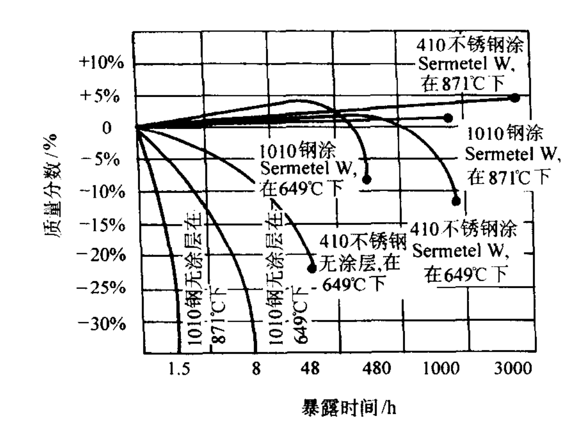


图 15.3-30　耐热氧化性能比较

（2）无机富锌涂层

无机富锌涂层是由金属锌粉和无机黏结剂、助剂混合组成的水溶性浆料，涂敷后在常温下固化得到的对钢具有良好防护能力的无机涂层。这类涂层的外观为无光泽的灰色，如果在其表面再涂一层无机铝浆料，则不仅能进一步提高涂层防护体系的耐蚀性，而且还能改善涂层的外观，使其表面呈现光亮的银灰色。虽然无机富锌涂层对钢是阴极防护层，但由于涂层致密，与基体的结合力较高，因而对钢具有良好的保护作用和长期的使用寿命。该涂层在大气、工业大气、海水、淡水、水蒸气和 pH 值 5～9 的氯化钠水溶液中均有良好的耐蚀性能。在有机溶剂、各种油类中不变软、不溶解也不起泡。当钢基体出现腐蚀时，腐蚀产物不会在涂层与基体之间扩展而使涂层鼓起失效，只要去除腐蚀产物，清理干净，涂敷料浆并固化，就仍能保持整体的防护性能，还不会影响涂层的外观。有资料报道，无机富锌涂层还有防射线辐射的功能。

无机富锌涂层的耐蚀性优于热喷锌涂层，在 3%NaCl 溶液中全浸，热喷锌层锌的消耗量远远高于无机锌涂层。用几种试验方法检验不同厚度的无机锌涂层与锌镀层、热浸锌层、部分涂料层的耐蚀性，结果如表 15.3-15 所示。

表 15.3-15　无机富锌涂层与其他涂层几种试验方法的耐蚀性对比

防护层类型	盐雾试验结果[1]		周期浸润试验结果[2]		全浸腐蚀试验结果			
	涂层厚度/μm	基体金属开始生锈的时间/h	涂层厚度/μm	基体金属开始生锈的时间/h	涂层厚度/μm	基体金属开始生锈的时间[3]/h		
						pH 5	pH 7	pH 9
无机富锌涂层	8～10	24	30～33	>3 556	40～50	>3 048	>2 048	>3 048
	40～45	>1 344	40～45	>3 556	10～20	648	>4 200	>4 000
锌镀层（钝化）	16～23	120	20～30	2 688				
锌镀层（未钝化）	21～28	48			21～28	>1 008	<1 008	>1 008
热浸锌层	43～58	48	35～55	264				
涂 C06-1 醇酸铁锈红防锈漆	16～25	48	15～26	24	15～26	<24	<24	<24
涂 C06-1 漆后涂 C04-42 醇酸磁漆	40～50	120	40～50	24	40～50	864 生锈	864	864 生锈

① 按 JB 88—1975 进行盐雾试验。
② 按 HB/T 5094—1985 进行试验。
③ 试验溶液：3%NaCl 水溶液。



无机富锌涂层的其他耐蚀试验结果是：在室温下放入自来水中浸泡半年和35℃下在3%NaCl溶液中半浸1年半均未出现腐蚀，也不起泡、不脱落；在相对湿度>95%，48～51℃下两个月涂层无变化；在350℃下，100 h涂层无变化；在70℃四氯化碳中半浸100 h，涂层无变化；在120汽油、航空煤油中浸泡4 h后，附着力检查合格。

据报道，几种富锌涂层中水基无机锌、溶剂型无机富锌、环氧富锌的使用寿命依次为25a、12～15a、3～5a。

无机富锌料浆中不含对人体有害物质，对施工通风要求不严，也没有火隐患。但必须在环境温度5～30℃、相对湿度30%～90%环境下施工，不能在阳光曝晒下或雨天条件下施工。无机富锌涂层不能在承受动载荷的制件上使用，对钢基体涂敷前必须喷砂。

无机富锌涂层的使用范围为：船舶、铁路、水利、石油化工、电业、化学、运输、建筑等行业的钢制件防腐，尤其是大型制件的防腐。如桥梁、管道、贮油罐、船闸、塔架、汽车壳体、有机溶剂容器，以及400℃以下的工作的钢结构件等。

3.5 有机复合膜层

(1) 聚乙烯复合防腐膜

聚乙烯（PE）等塑料具有优良的耐蚀性，室温下几乎不溶于任何有机溶剂，能耐多种酸、碱和盐类的腐蚀，但PE是一种典型的难黏结材料。为了满足防腐工程的需要，一种金属－塑料复合膜具有较好的开发应用前景。该复合膜是事先用金属粉末（如铁粉）和PE粉末按顺序撒布并一起加热制成的，膜的一边是金属粉末过渡层，另一边是耐腐蚀的塑料层。由于金属材料间黏结性好，施工时，将复合膜金属粉一面用胶黏剂粘贴到金属基体上，再用热风焊等方法对膜的接缝处进行焊合，即可方便地实现对强腐蚀介质下的大型槽、罐等容器贴制防护衬里。上述的金属粉－聚乙烯复合膜中金属粉与聚乙烯之间的结合强度不够高，贮存中有的金属粉易生锈。为克服这些不足，改进的方法是事先用偶联剂对金属粉进行表面处理，然后再用粉末共热的方法制膜。测试表明，改进的复合膜的剥离强度有较大提高，而且它的界面对盐水介质的渗透表现出优良的稳定性。

另一种玻璃纤维－聚乙烯复合防腐膜是用玻璃纤维（GF）布取代了金属粉，即用浸渍偶联剂的GF布与加热熔融的PE粉层压成复合膜。由于GF布对多种胶黏剂有着良好的润湿性，因而利用玻璃纤维布作过渡层可解决PE在防腐工程上存在的难粘接问题。该复合膜在10% HCl水溶液、20%H_2SO_4水溶液、20% NaOH水溶液及水等介质中浸渍500 h，均未出现剥落、起泡、变色、失光等现象。

(2) 环氧煤沥青－玻璃布复合膜层

煤焦沥青是煤焦蒸馏后的残渣产物，具有价格低、抗水、耐潮、耐化学药品腐蚀、耐酸等特性，是各种树脂中耐水性最好的一种。广泛用于水下耐潮及耐化学药品的涂料中。环氧煤焦沥青涂料的各项质量指标及检验方法在GB 1720～1732—1979中已有明确规定，在GB 1763—1979中规定，环氧煤焦沥青漆膜在10%NaOH、3%NaCl中浸泡72 h应无变化，在10%H_2SO_4中浸泡72 h应完整不脱落。

环氧煤焦沥青－玻璃布耐蚀层应采用中碱、无捻、无蜡的玻璃布作加强基布。涂层制备主要步骤为：

表面处理（清除表面油污）—配漆—刷底漆—打腻子—涂漆和缠玻璃布—静置自干—质量检验。

SY/T 0447—1996标准规定的防腐层等级和结构见表15.3-16。

一般情况用普通级防腐，如地沟管道、保温管道、储罐内外壁、异形金属构件、混凝土表面等；对直接埋地管道选用加强级；对腐蚀环境恶劣或维修困难的场合，应选用特加强级，如穿越管道、水下管道、贮罐底部等。

表15.3-16 防腐等级及结构

等级	结　构	干膜厚/mm	用漆量/kg·m^{-2}	
			底漆	面漆
普通级	底漆－面漆－面漆－面漆	≥0.3	0.1	0.7
加强级	底－面－面、布、面－面	≥0.4	0.1	1.0
特加强级	底－面－面、布、面、－面、布、面－面	≥0.6	0.1	1.5

注："面、布、面"表示连续涂敷，也可用一层浸满面漆的玻璃布代替。

环氧煤沥青冷缠带已有制品出售。以铁甲牌CH_4型环氧煤沥青冷缠带（北京东方防腐技术开发公司产品）为例，它由冷缠带和定型胶两部分组成。冷缠带采用丙纶无纺毡浸渍环氧煤沥青面漆，经分切、收卷后制成，按厚度分为普通型和加厚型两种。定型胶由分装的甲、乙组分组成，按使用温度分为普通型（气温5℃以上使用）和低温型（仅在5℃以下使用）两种。施工时定型胶甲、乙组分等量混合，再按照定型胶－冷缠带－定型胶的结构缠在钢管外表面，静置自然固化后形成环氧煤沥青复合防腐层。这种冷缠带施工方便、快捷，一次缠绕即可制成中国石油天然气行业标准SY/T 0447—1996要求的加强级或特加强级防腐层。适用于埋地和水下输油（水）管道、煤气、自来水、供热管道的外壁防腐，也适用于钢质贮罐底防腐及污水池、屋顶防水层、地下室等混凝土结构的防渗漏。

(3) 玻璃鳞片复合涂料涂层

玻璃鳞片是用玻璃制成的几何尺寸为几个mm，厚度为2～3 μm的小薄片，其形状呈细小的闪闪发光的鱼鳞状。它是将耐蚀中碱玻璃加热到1 000℃以上熔化，从套筒挤出连续的圆锥形膜并被拉出后，泡壁经冷却、压辊破碎、研磨、过筛而成。玻璃鳞片的密度较小，强度较大。由于其面积厚度比较大，又是互相平行于基体排列，1 mm厚的玻璃鳞片涂层中含有上百片互相平行排列的玻璃鳞片，腐蚀介质要想达到基体，必将绕过鳞片迂回渗入，这就大大增加了渗透时间，从而有效地保护了基体。涂层耐蚀示意图如图15.3-31所示。

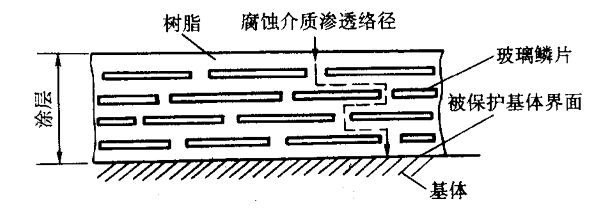


图15.3-31 玻璃鳞片耐蚀示意图

玻璃鳞片涂料涂层由玻璃鳞片与树脂混合而成。最常用的树脂是环氧树脂、呋喃树脂、乙烯基树脂、不饱和聚酯树脂。鳞片的选择极为重要。按涂料的要求，宜选择第四代"硼硅酸盐"玻璃鳞片。鳞片的片径与涂层耐蚀性及施工性能有关。涂层水蒸气透过率随鳞片片径增大而降低，即鳞片的径厚比越大，涂层耐水性越好。玻璃鳞片的用量一般为5%～40%，太大或太小均导致耐蚀性下降。鳞片在混入树脂前应进行清洗及偶联剂处理。玻璃鳞片涂料涂层可采用喷涂、滚涂、刮涂、刷涂等方法进行施工。其施工工艺一般为：工件前处理－刷底漆－刮腻子－涂中间漆（刷涂或喷涂鳞片涂料中间漆）－涂面漆－检查及补漏。一般底漆每道干膜厚度约25～50 μm，中间漆每道干膜厚度为150～170 μm，面漆每道干膜厚度为25～50 μm。

玻璃鳞片涂料涂层能耐各种浓度的无机酸、碱、石油溶剂，各类盐和水的侵蚀。用几种常见的腐蚀介质在常温下浸泡和进行盐雾试验，其结果如下：

酸类：10% HCl、20% HCl、10% H_2SO_4、20% H_2SO_4。

有机溶剂：乙醇、丁醇、二甲苯、汽油。

碱类：10% NaOH、20% NaOH、30% NaOH、浓氨水、饱和 Na_2CO_3。

玻璃鳞片涂料涂层在上述介质中浸泡 1 000 h 以上，涂层无变化。盐雾试验 3 000 h，涂层表面微暗，但无腐蚀。

因为含有大量玻璃鳞片，涂层的收缩率及热膨胀系数降低到接近于碳钢，能承受温度急变而不发生龟裂和剥落。对于环氧玻璃鳞片涂料来说，由于环氧树脂中存在羟基等极性基团，故与钢铁、水泥、木材等基体有良好的附着力。

玻璃鳞片重防腐涂料自 1957 年美国 Owens－Corning 玻璃纤维公司发表第一个专利以来，玻璃鳞片涂层已广泛用于大型河闸、海洋平台、油田及炼油厂输油管道、跨海大桥、大型海轮等较严酷腐蚀条件下的钢结构耐蚀防护，我国正在努力做这方面的工作。

3.6 自蔓延技术制备钢基陶瓷复合材料

自蔓延高温合成（Self－Propagating High Temperature Synthesis 或 SHS）是利用高温放热反应的热量使化学反应自动持续下去的一种技术。由于 SHS 技术具有生产过程简单、反应迅速、消耗外部能源少、合成产品成本低等优点，因而在材料制备中获得较多应用。目前用 SHS 技术已能合成数百种陶瓷、金属间化合物等多种耐高温无机材料。对于陶瓷材料的合成，SHS 反应的一般特性为：反应温度为 2 000～4 000℃，合成反应传播速度（即燃烧波速度）0.1～15 cm/s，反应区域宽度为 0.1～5 mm，反应开始后材料的加热速度为 10^3～10^6 ℃/s，点火时间为 0.05～4 s。

用 SHS 技术制备各种陶瓷、合金粉末最为成熟。制作钢基陶瓷复合衬管的具体方法是离心铝热剂法（即 C－T 法）。它是将装有铝热剂粉末（如铝粉、Fe_3O_4 粉及各种添加剂粉）的管子（或中空零部件）置于旋转装置上，在其一端点火后，依靠反应自身所放出的热量使燃烧波从一端传播至另一端，从而在装有粉末的整个管道上得到所需的覆层。C－T 法的原理示意于图 15.3-32，其典型反应为

$$2Al + Fe_2O_3 \rightleftharpoons 2Fe + Al_2O_3 + 828.4\ kJ$$

$$8Al + 3Fe_3O_4 \longrightarrow 4Al_2O_3 + 9Fe + 3326.3\ kJ$$

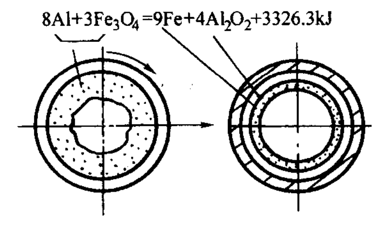


图 15.3-32 C－T 法形成钢基陶瓷衬复合管过程示意图

这种反应的温度可达 3 000℃以上，足以使反应物和生成物熔化。在旋转所产生的离心力的作用下，使得密度具有显著差异的不同液态产物分离，结果形成以钢为基体，Fe 为过渡层，耐蚀、耐热、耐磨的 Al_2O_3 为主的表层的复合衬管。对于复合管三层组织的两个结合界面而言，选择合适的离心力可使陶瓷与 Fe 层的界面产生参差不齐的机械结合；选择合适的参数及铝热剂成分可使铁层与基体达到理想的冶金结合。

制备钢基陶瓷衬复合衬管时，应设法解决陶瓷涂层与钢管膨胀系数不一致等相容性问题。由于铝热反应的温度很高，被涂敷的钢管常在 900℃以上，冷却过程中钢管对涂层的压应力，常造成陶瓷涂层崩裂剥落。可通过用适当添加剂提高涂层韧性、改变涂层结构、降低反应温度和陶瓷层密度等途径来解决这一问题。如一种网状结构的陶瓷涂层可大大改善涂层的力学性能，消除了陶瓷层的崩裂和剥落现象。这种涂层的网状骨架部分以 α-Al_2O_3 为主，铁铝尖晶石 $FeAl_2O_4$ 为辅；网眼部分以 $FeAl_2O_4$ 为主，α-Al_2O_3 为辅。由于其反应温度较高，网状陶瓷层的整体密度比较高。

试验指出，用 C－T 法制作复合管时，在粉末中加入一定的添加剂（如氧化硅、氮化硅、氧化镁、锰化合物及稀土合金等），可降低气孔率，提高陶瓷层的韧性、耐蚀性和耐磨性。有的单位又成功地对氧化铝表层进行了无渗透釉层处理，使得衬层在强酸、强碱水溶液中的浸泡失重率比同条件下的不锈钢小了 4 个数量级。

C－T 法还可扩大到生成碳化物或硼化物与氧化铝的复合衬层。

除离心自蔓延外，也可利用静态自蔓延合成法在钢管内壁及一些非回转体内表面（如弯管、异形管及复杂形状的内表面）形成陶瓷涂层。如将粒度 71 μm（200 目）的反应物料 Al 粉和 Fe_2O_3 粉混合均匀，装入内径 ϕ76 mm、外径 ϕ84 mm、长 600 mm 的底部焊封的洁净的碳钢管，钢管垂直放置。用氧乙炔火焰将钢管预热到 400～500℃后点燃物料，合成反应便剧烈进行，钢管即刻处于红热状态。在胀爆力的作用下，反应产物以一定速度冲向钢管内表面并形成一层较均匀的涂层。分析得知，涂层外层近乎为纯 Al_2O_3，过渡层主要相组成为 Al_2O_3 +（α-Fe），其次是少量的 Fe_3Al。主要由于散热的方向性，两层组织皆为长轴近乎垂直于钢件表面的柱状晶。涂层与基体之间相的过渡形式是 $Al_2O_3 \rightarrow Al_2O_3$ +（α－Fe）→基体。静态自蔓延的相分离不如离心自蔓延那样完全，这种形式使得涂层与基体间的结合强度较高。静态自蔓延合成法形成的过渡层较致密，但陶瓷层有一定数量的孔洞。试验测得离心法陶瓷层的孔隙率和涂层抗压剪切强度分别为 5.8% 和 18.7 MPa，而静态法分别为 7.2% 和 20.8 MPa。提高反应温度并减缓冷却速度、提高反应剂粉末的密度及在反应剂中加入合适的添加剂（如 5%～10% 的 Si 粉）可显著降低涂层的孔隙率。

崔洪芝等人还做了原位反应自蔓延合成 Al_2O_3－Cr 复合材料的试验。试验使用粒度小于 71 μm（200 目）、纯度大于 99% 的 Al 粉和 Cr_2O_3 粉，两种粉末按 $2Al + Cr_2O_3 \rightarrow Al_2O_3 + 2Cr$ 的反应式配比，混合后压制成 ϕ30 mm × 30 mm 的坯样，干燥后置于反应装置中。整个反应装置装入加热炉内以 20℃/min 的速度加热，当温度上升至 700℃以上时，坯料便自发产生合成反应。对反应后的圆柱形试样分析得出，试样上部颜色灰暗，主要由 Al_2O_3 和少量的 Cr 组成，而下部白亮如金属，主要是 Cr 和极少量的 Al_2O_3。这种热爆引燃方式使反应生成物 Al_2O_3 和 Cr 两相处于液态的时间延长，其分离明显，且有利于气体的逸出，因而得到的是较密实的块体材料。由于 Al_2O_3 的熔点高于 Cr 的熔点，冷却中 Al_2O_3 便首先形核，并沿着散热最快的方向呈柱状生长（其长大是以"砌砖式"的跳跃方式进行）。当冷却至 Cr 的凝固温度时没有分离下沉的 Cr 液便在 Al_2O_3 的柱间、块间或晶粒间形核、长大。原位反应 Al_2O_3－Cr 复合材料的硬度可达 120～150HRA，Al_2O_3 相的显微硬度可达 3 500～3 700$HV_{0.2}$。

SHS 过程中，反应体系在一个很狭窄燃烧区快速升温进行材料合成，整个过程近似于绝热反应。SHS 燃烧反应绝热温度（T_{ad}）是在假设体系没有质量和热量损失条件下化学反应放出的热量使体系达到的最高温度。T_{ad} 是描述 SHS 反应特征最主要的热力学参量，可以作为判断燃烧反应是否自



我维持的定性判据，还可以对燃烧反应产物的状态进行预测，并可以为反应体系的成分设计提供依据。T_{ad}一般在 1 800 ~ 6 000 K，影响 T_{ad} 的主要因素有化学配比和环境温度。Merzhanov 等人提出，当 $T_{ad} \geqslant 1\ 800$ K 时，SHS 反应才能自我完成。表 15.3-17 为部分化合物燃烧合成反应的绝热温度。

表 15.3-17 部分化合物燃烧合成反应的绝热温度

化合物	TiC	HfC	SiC	TaC	WC
T_{ad}/K	3 210	3 900	1 800	2 700	1 000
化合物	B_4C	Si_3N_4	AlN	TiN	ZrN
T_{ad}/K	1 000	4 300	2 900	4 900	4 900
化合物	HfN	BN	TiB_2	ZrB_2	TaB_2
T_{ad}/K	5 100	3 700	3 190	3 310	3 370
化合物	NbB_2	LaB_6	$MoSi_2$	Ti_5Si_3	
T_{ad}/K	2 400	2 800	1 900	2 500	

SHS 合成氧化物的一般反应过程为

$$M + AO \longrightarrow MO + A + \Delta H$$

式中，M 为金属；A 为金属或非金属；MO 和 AO 分别为 M 和 A 的氧化物；ΔH 为反应生成热。从热力学考虑，M 的选取首先应满足其氧化物生成自由能低于 AO 的自由能这一基本条件。图 15.3-33 给出了几种氧化物的 Gibbs 自由能与温度的关系。图中表明，多种还原剂金属在很宽的温度范围内都具有负值自由能。比较起来，虽然钙和镁的还原能力强，但因其沸点低，在还原过程中易于气化而被大量消耗。氧化钙、氧化镁和氧化锆还因其熔点过高，在还原过程中不易与液态被还原金属分离，因而使得价格最低的铝在还原剂选取中占据优先地位。SHS 技术的应用范围较广，除能制作钢基陶瓷覆层以外，还能合成多种难熔化合物和硬质合金，并可进行所谓铝热焊接。

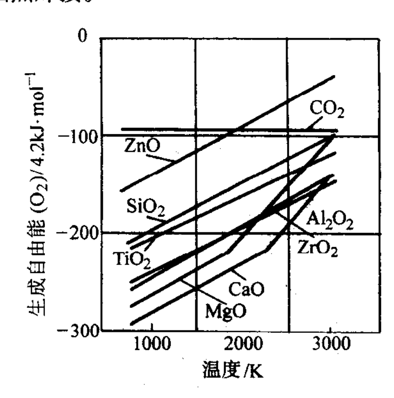


图 15.3-33 氧化物 Gibbs 自由能和温度的关系

SHS 技术最早是由前苏联科学院物理化学研究所 1967 年研究钛－硼混合物的燃烧现象时发现的，1975 年开始直接合成 SHS 材料和产品。30 多年的研究，SHS 工艺已发展到 40 多种，大体分为 6 种类型：

粉末的制备　许多产品已达到工业化生产水平。TiC、BN、硬质合金等粉末广泛用于磨料、模具、添加剂、热喷涂、刀具及结构与功能材料等方面。

SHS 烧结　可制备多孔过滤器、催化剂载体，已得到较广泛的应用。

SHS致密化技术　把 SHS 工艺与常规工艺结合，如 SHS－加压法用于生产硬质合金轧辊、拉丝模、刀片等。

SHS 熔炼　可制备碳化物、氧化物、硼化物等陶瓷和金属陶瓷铸件。

SHS 焊接　物料的燃烧反应蔓延至整个焊缝后，施压即可得到性能优异的焊缝。

SHS 涂层　有两种工艺：①熔铸涂层，即利用 SHS 反应在金属工件表面形成的高温熔体同基体金属反应得到具有冶金结合的金属陶瓷涂层，厚度可达 1 ~ 4 mm；②气相传输涂层，它是通过气相传输在金属、陶瓷或石墨等表面形成10 ~ 250 μm 厚的金属陶瓷涂层。其原理是在反应物 $A_{固} + B_{固}$ 中加入气体载体 $D_{气}$，如在碳钢上涂敷 C-Cr 陶瓷时，反应物料为 Cr_2O_3 + Al + 炭 + 气体载体，在钢工件表面形成的 SHS 涂层组织为 Cr、Al 在 α-Fe 中的固溶体及 Cr_7O_3、$Cr_{23}O_6$ 和 Al_2O_3。

相应不同的反应物料，用 SHS 工艺制备的金属陶瓷涂层可具有很高的耐蚀性、耐磨性和耐高温等性能。我国已有专门的燃烧合成技术公司批量生产不同形状和用途的陶瓷复合钢管，并成功应用于矿山、石油、电力等领域。这种复合钢管在管道运输业中具有广阔的发展前景。

3.7 耐高温热腐蚀复合涂层

（1）热喷涂复合涂层

1）自黏结镍铝复合涂层　自黏结材料是指喷涂过程中发生剧烈的化学反应并释放出大量能量，从而与基体形成良好结合的一类材料。镍铝复合材料属于自黏结材料，它在喷涂过程中，熔融的铝和镍产生强烈的化学反应，生成金属间化合物 Ni_3Al 或 NiAl，放出的热量促进了熔融粒子与基体材料的反应，形成的扩散微区提高了涂层的结合强度。自黏结镍铝复合材料有复合粉末和复合丝材两种。镍铝复合粉末中，一种是镍包铝，为包覆型复合粉；另一种为铝包镍，为黏结型团聚复合粉。镍铝复合丝材为铝管包镍粉。

对质量好的镍铝复合粉末火焰喷涂涂层，其抗拉强度可达 30 MPa。对等离子喷涂层，抗拉强度可大于 40 MPa。涂层致密，抗氧化性能优良，涂层在 1 096℃保持 300 h 后，质量仅增加 1.25 mg/cm²。该涂层的膨胀系数与大多数钢接近，介于金属基体和金属陶瓷之间，是一种常用的理想黏结底层。

2）自黏结不锈钢材料涂层　利用镍铝复合粉末及钼等在喷涂过程中对基体材料和涂层自身良好的黏结性能，可将其与镍铬合金粉末（包括镍基自熔性合金、铁基自熔性合金和不锈钢等粉末）均匀混合，用团聚法、料浆喷干法等制成不锈钢自黏结复合粉末。通过设计复合粉末的组成，可制备出兼具自黏结性能和基本组分耐蚀、耐磨、耐高温氧化的涂层。这类涂层不需喷涂底层就能与基体良好结合，喷涂厚度达数毫米也不会产生裂纹。

上述涂层及其他耐高温氧化涂层的特性见表 15.3-18。

表 15.3-18 一些耐高温氧化涂层的特性

涂层材料	熔点/℃	特　性
Al_2O_3	2 040	封孔后耐高温氧化腐蚀
TiO_2	1 920	孔隙少，结合性好，耐腐蚀
Cr	1 890	封孔后耐腐蚀
Cr_3Si_2	1 600 ~ 1 700	硬、致密，耐高温氧化，耐磨
高铬不锈钢	1 480 ~ 1 530	收缩率低，封孔后耐氧化
镍包铝	1 510	自黏结，耐氧化
Si	1 410	防石墨高温氧化
$MoSi_2$	1 393	防石墨高温氧化
80Ni-20Cr	1 038	耐氧化，耐热腐蚀
特种 Ni-Cr 合金	1 038	耐高温氧化，耐腐蚀
Ni-Cr-Al + Y_2O_3		耐高温氧化
镍包氧化铝		800 ~ 900℃工作，耐热冲击
镍包碳化铬		800 ~ 900℃工作，耐热冲击



3) 几种热电厂用耐冲蚀－腐蚀涂层　电站锅炉中的管道受热面通常由低碳钢制造，承受着氧化、硫化、碱金属盐类的热腐蚀和含有硬质颗粒的冲蚀磨损。为提高其运行的安全性，延长其使用寿命，现已开发了多种耐高温冲蚀－腐蚀材料，用于对其进行涂敷防护。

表面工程研究所胡军志、马世宁等人采用自行开发的 FeCrAl 基粉芯丝材，用高速电弧喷涂在 20 钢上制备出 FeCrAl-WC 复合涂层。该涂层由 84% 的 FeCr 固溶体和 WC、WC_2 和 $(FeCr)_2O_3$ 组成，硬质相和氧化物的质量分数占 15.65%。涂层孔隙率为 1.46%，平均结合强度为 30.8 MPa。涂层的热振性能测试，采用在中温炉中加热到 650℃、保温 30 min，然后迅速放入冷水（室温）的办法，其反复次数（热振次数）与结合强度的关系见图 15.3-34。该涂层在力学性能上适用于电厂燃煤锅炉管道的服役条件。

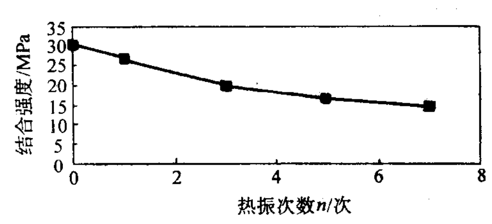


图 15.3-34　FeCrAl-WC 复合涂层抗热振性能曲线

田保红、徐滨士等人采用自行研制的 Fe_3Al-WC 粉芯丝材，用高速电弧喷涂成功地制备出 Fe_3Al-WC 复合涂层。该涂层主要由以 Fe－26Al 为主的 Fe_3Al 基体相和约 20% 的 WC、W_2C 和 α-Al_2O_3 组成。涂层结合强度为 21.4 MPa，孔隙率为 1.91%，平均硬度为 330.9HV0.1。

用自制的 GW/CS－MS 型高温冲蚀磨损试验装置测试涂层的高温性能。试验条件：大气环境，温度为室温～650℃，磨料为 250 μm 石英砂，磨粒速度 62 m/s，冲击角为 30°和 90°，冲蚀时间 75～90 min。图 15.3-35 为涂层和基体材料 650℃时不同攻击角下的气－砂冲蚀磨损量随磨粒量的变化关系。曲线表明，Fe_3Al-WC 复合涂层在 30°攻角下表现为氧化增重，90°攻角下表现为失重，显现典型的脆性材料冲蚀磨损行为，而对比材料 20 g 锅炉钢则呈现出塑性材料的冲蚀磨损行为。不同攻击角下 Fe_3Al-WC 涂层的冲蚀磨损抗力均高于 20 g 钢，其 30°攻角下的稳态相的冲蚀磨损抗力为 20 钢的 3.14 倍。

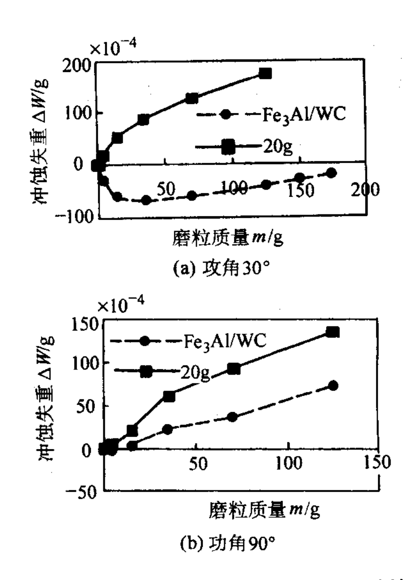


图 15.3-35　Fe_3Al-WC 复合涂层和 20 g 钢 650℃冲蚀磨损曲线

为防护发电厂锅炉热交换器管道的冲蚀－腐蚀磨损，研究开发的另一种热喷涂双层涂层－高速火焰喷涂 Cr_3C_2-TiC－25NiCr 涂层＋燃烧电弧喷涂 $Ni_{21}Cr_9Mo_{3.5}Nb$，经两年的实际使用，取得了很好的效果。试验管道材料为低碳钢（相当于 AISI1018 钢），其表面喷涂的双层涂层中，里层为燃烧电弧喷涂的镍铬合金 625 涂层（$Ni_{21}Cr_9Mo_{3.5}Nb$ 层），厚 400～470 μm，外层是高速火焰喷涂的 CRC－269 涂层（Cr_3C_2－TiC－25NiCr 层），厚 120 μm。燃烧电弧喷涂时，熔融喷涂丝材被超音速的丙烷－空气燃烧产物喷射雾化后，微粒尺寸小、飞行速度高、表面氧化层薄，形成的涂层致密；高速火焰喷涂制备的外层结构精细，孔隙率低于 2%。试验的双层涂层管道安装在锅炉过热器的位置，经两年的高硫（含硫量 7.29%～17.75%）、高氯（含氯 0.17%～0.67%）环境的冲蚀磨损后，对其作了全面的测试分析。

冲蚀－磨损的测试结果见表 15.3-19。与另几种试验材料比较起来，CRC-269 涂层显示了最佳的耐冲蚀磨损性能。该涂层与未作处理的低碳钢管相比，减少磨损达 93.75%。光镜观测表明，经两年使用后，双层涂层的厚度没有明显损失，涂层平均厚度为 526 μm；EDX 测定表明，涂层表面几乎没有硫及氯的腐蚀产物；用带有 EDS 的 SEM 作进一步分析，没有发现在涂层与管壁界面上有硫化物及氯化物，说明没有明显的从两层涂层到界面的扩散（见图 15.3-36），两种涂层的结构保持不变。但可见涂层与管道的界面处有氧化铁存在，表明氧元素已透过两层涂层，但界面处的氧化比较轻微。增加涂层的厚度，或使涂层结构更细、氧化率与孔隙率更低，可进一步降低硫、氧、氯等元素的透气率，提高涂层的耐蚀性。采用高速连续火焰喷涂（HVCC）比电弧喷涂能够得到更致密、孔隙率和透气率更低的涂层，因而用 CRC-269/HVCC-625 涂层可获得更长的寿命。

表 15.3-19　冲蚀－腐蚀磨损对比试验结果

试验材料	质量损失/mg	厚度损失/μm
1018 钢（Fe0.2C）	37.3	149
Armacor M 涂层（电弧喷涂 $Fe_{25}Cr_3B_2Si$ 涂层）	12.6	60
DS-200 涂层（获专利的高速火焰喷涂 $75Cr_3C_2$－25NiCr 陶瓷涂层）	3.6	19
CRC-269 涂层（获专利的高速火焰喷涂 $75Cr_3C_2$－TiC－25NiCr 陶瓷涂层）	2.1	10

（2）耐氧化复合镀层

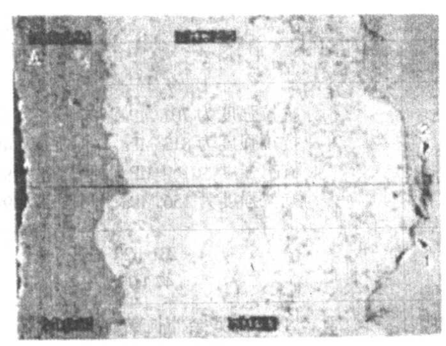
Ni-Al_2O_3 复合镀层的抗高温氧化性能如图 15.3-37 所示。与电镀镍相比，Ni-Al_2O_3 复合镀层在高温下的增重很少。同时还可看出，无论是电镀镍层还是 Ni-Al_2O_3 复合镀层，退火温度越高抗氧化性能越好。随着 Al_2O_3 含量的增加复合镀层的硬度升高，镀层的含氢量增加，脆性也加大。含 1.5%（质量）Al_2O_3 的镀层，其硬度约为纯镍镀层的 1.5 倍。含 3.8% Al_2O_3 的 Ni-Al_2O_3 复合镀层具有较好的抗高温氧化能力，耐磨性能也好。

（3）高温珐琅涂层

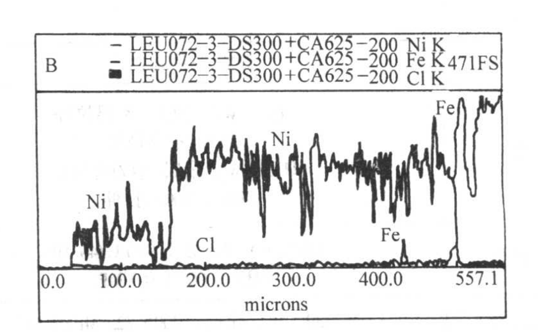
高温珐琅涂层又称高温搪瓷，是采用高温熔烧工艺在金属零件表面涂敷一层能对基体金属起耐氧化、防腐蚀、电绝缘或其他防护作用的玻璃或陶瓷涂层。

1) W-2 高温珐琅涂层　W-2 涂层具有良好的耐高温氧化、耐热腐蚀和耐热振性能，涂层与基体结合力强，主要适用于镍基和钴基高温合金热端部位，如燃烧室、加力点火器等。该涂层能显著提高零件的热疲劳抗力、高温持久和高温蠕变性能，零件使用寿命可延长 2～2.5 倍。

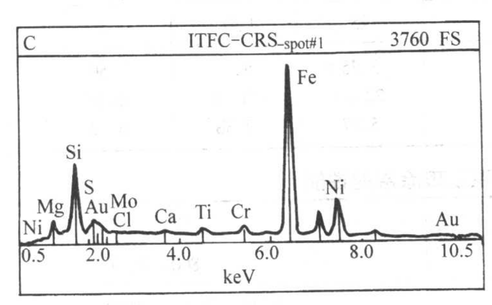




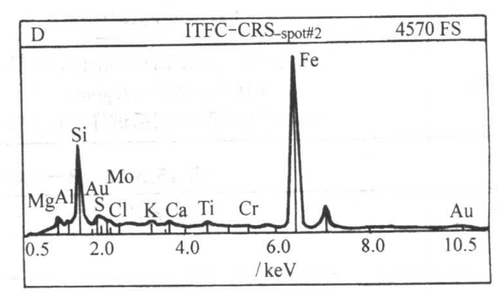
(a) 涂层横断面的扫描电镜照片



(b) 涂层横断面的扫描 EDS 能谱分析



(c) 1# 区域 EDS 图



(d) 2# 区域 EDS 图

图 15.3-36 涂层横断面的扫描电镜照片及 EDS 图

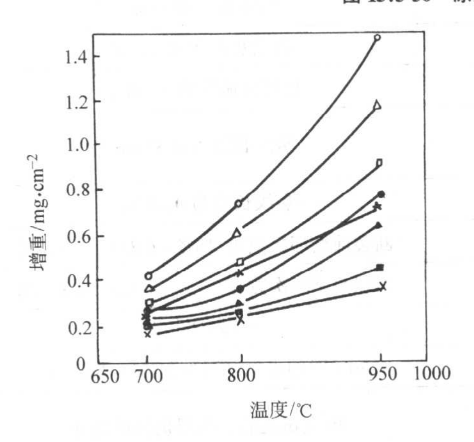


图 15.3-37 Ni－Al_2O_3 复合镀层和镍镀层的抗高温氧化性能

○未经退火的纯镍镀层； △370℃退火后的镍镀层；
□500℃退火后的镍镀层； ×900℃退火后的镍镀层；
●未经退火的镍－氧化铝复合镀层；
▲370℃退火后的镍－氧化铝复合镀层；
■500℃退火后的镍－氧化铝复合镀层；
★ 900℃退火后的镍－氧化铝复合镀层

W-2 涂层的釉料组成（质量/分）为：硅钡酸盐玻璃（70），三氧化二铬（30），黏土（5），水（70）。将釉料涂搪于零件表面，经 1 180℃ ± 20℃熔烧 2～7 min，即可制成具有深绿色玻璃光泽的涂层。涂层组成（质量分数/%）为：SiO_2（43.0）、BaO（42.5）、CaO（4.0）、ZnO（5.0）、BeO（2.5）、MoO_3（3.0）；涂层的性能见表 15.3-20。

W—2 涂层的组织结构是在玻璃体中镶嵌有三氧化二铬细微晶体的均匀组织。随着使用时间的延长，可能析出 $BaO·2SiO_2$、$BaO·SiO_2$、$2BaO·SiO_2$ 及 β 方石英等微晶。在涂层熔烧过程中，基体金属晶粒也随之长大。

另有 T-1 珐琅涂层，其性能与 W-2 相似。T-1 涂层最主要的优点是涂层组分中不含危及操作人员健康的有毒的氧化铍，故该涂层又称为无铍珐琅。

2）B-1000 珐琅涂层　B-1000 涂层的特点是熔烧温度低（1 050℃），工艺性能好，适用于耐热不锈钢和高温合金基体，如用于航空发动机热端部位的燃烧室、涡轮静止叶片、加力燃烧室等零件上。涂层的釉料组成（质量/分）为：硼硅钡酸盐玻璃（70），三氧化二铬（30），黏土（5），水（70）。涂层组成（质量分数/%）为：SiO_2（38.0～42.0）、BaO（40.3～44.3）、CaO（3.6～4.4）、ZnO（4.2～5.3）、B_2O_3（5.5～6.5）、TiO_2（2.6～3.4）；涂层具有深绿色玻璃光泽。涂层的组成及性能见表 15.3-21。

表 15.3-20 W-2 高温珐琅涂层的性能

项　目	试验条件与内容	数　据
密度	—	3.6 g/cm²
涂层厚度	—	0.05～0.10 mm
最高工作温度	—	1 050℃
熔化温度范围	高温显微镜下观察	收缩点 980℃；软化点 1 140℃ 半球点 1 280～1 310℃；流动点 > 1 400℃
弯曲性能	—	弯曲角 = 30°～42°
热振性能	1 200℃ ⟷ 20℃ ± 2℃水冷	涂层热震次数 > 6 次
热冲刷性能	GH39 + W-2 涂层，900 ± 20℃ 煤油火焰冲刷，风冷至 50℃以下	200 次试验后涂层仍保持良好



续表 15.3-20

项　目	试验条件与内容	数　据			
拉伸性能	GH39 + W-2 涂层，室温拉伸 GH39，室温拉伸 GH39 + W-2 涂层，900℃拉伸 GH39，900℃拉伸	抗拉强度为 701 MPa，伸长率为 57.7% 抗拉强度为 813 MPa，伸长率为 48.8% 抗拉强度为 160 MPa，伸长率为 91.0% 抗拉强度为 156 MPa，伸长率为 99.2%			
高温持久性能	GH39 + W-2 涂层，900℃/40 MPa GH39，900℃/40 MPa	231 h20 min 47 h05 min			
高温蠕变性能	GH39 + W-2 涂层，900℃/25 MPa/100 h GH39，900℃/25 MPa 作用 100 h	残余伸长率为 0.814% 残余伸长率为 1.802%			
1 100℃ 的耐氧化性能	1 100℃下停留时间/h	25	50	75	100
	GH39 + W—2 珐琅涂层增重/(g/m^2) GH39 合金增重/(g/m^2) 金属氧化增重/涂层后试样氧化增重	3.75 22.00 5.87	5.60 41.30 7.38	7.50 45.90 6.12	9.45 53.00 5.61

表 15.3-21　B—1000 高温珐琅涂层的性能

项　目	试验条件	数　据
工作温度	—	800 ~ 900℃
熔化温度范围	高温显微镜下观察	收缩点 810℃；软化点 930℃； 半球点 1 090℃；流动点 > 1 300℃
弯曲性能	—	弯曲角 = 30° ~ 45°
热振性能	1 040℃ ⟷ 20℃ ± 2℃水冷	涂层热振次数 > 6 次
	1 000℃ ⟷ 100℃风冷	涂层热振次数 > 100 次
	GH44 合金 + B – 1000 涂层， 850℃ ⟷ 20℃ ± 2℃水冷 150 周	裂纹长度为 0.37 mm
	GH44 合金，850℃ ⟷ 20℃ ± 2℃水冷 150 周	裂纹长度为 0.78 mm
振动疲劳性能	GH44 合金 + B – 1000 涂层	断裂前循环次数为（576 ~ 6 833）× 10^3 周
	GH44 合金	断裂前循环次数为（259 ~ 1 426）× 10^3 周
落球冲击性能	100 g 钢球从 1.5 m 处自由下落	> 1 次
电绝缘性能	0.04 ~ 0.06 mm 厚的 B-1000 涂层	20℃时的击穿电压为 3 800 ~ 4 200 V
热冲刷性能	GH39 合金 + B-1000 涂层，经 910℃ ± 10℃焊枪加热，风冷至 50℃以下，其中受热面直径为 30 mm	10 次试验后，涂层仍保持良好

另一种 418 珐琅涂层，使用温度和 B-1000 涂层相同，特点与 B – 1000 涂层相似，熔烧温度也是 1 050℃。

4　以增强固体润滑性为主的复合表面技术

4.1　概述

固体润滑是用固体微粉、薄膜或复合材料代替润滑油脂，隔离相对运动的摩擦面以达到减摩和耐磨的目的。固体润滑材料由基材、固体润滑剂和起特定作用的其他组元组成。涂覆型和粘结型固体润滑材料的基材可以是金属和非金属材料。固体润滑剂有软金属、金属化合物、无机物和有机物等。

软金属　如 Pb、Sn、In、Zn、Ba、Ag、Au 等。

金属化合物　如 PbO、Pb_3O_4、Fe_3O_4 等金属氧化物，CaF_2、BaF_2、$CdCl_2$ 等金属卤化物，WSe_2、$MoSe_2$ 等金属硒化物，MoS_2 等金属硫化物以及 $Zn_3(PO_4)_2$、Ag_2SO_4 等金属盐类。

无机物　如石墨、氟化石墨、玻璃等。

有机物　如蜡、固体脂肪酸和醇、联苯、染料和涂料、塑料和树脂〔如聚四氟乙烯（PTFE）、聚酰胺（尼龙）、酚醛〕等。

在进行以增强固体润滑性能为主的表面设计与选择时，基材的确定应重点考虑材料的承载能力和使用温度。通常根据接触表面所承受的最高载荷来计算摩擦副的接触应力，确定基材所应具有的承载能力，然后根据各种材料的物理力学性能来选择适用的基材。一般来说，金属基材的承载能力大于非金属基材，而陶瓷材料在高温下仍有较高的承载能力。单一材料的静载能力可参考其抗压（抗弯）强度，动载能力可参考其冲击强度。复合材料的承载能力受其组成和工艺因素的影响较大，可参照已有材料的数据或通过试验确定。通常金属基材的使用温度范围较广，但当工作温度（摩擦升温）超过某一临界值后，材料将产生屈服现象。非金属基材的使用温度不高，但低温下高分子基材有较好的工作特性。陶瓷材料在高温下的力学性能和摩擦学性能都很好，但不能承受冲击。

对于镀（涂）覆型、黏结（黏涂）型、浸渍型等材料在界面之间会存在较大的内应力，而且应力值随使用温度（或因摩擦升温）而增大：

$$\Delta\sigma = (\alpha_1 - \alpha_2)\,\Delta t \cdot E_1 / (1 - \nu) \qquad (15.3\text{-}2)$$

式中，$\Delta\sigma$ 为因温度变化而引起的应力变化值；α_1、α_2



为涂层与基材的线膨胀系数；Δt 为温度变化值；E_1 为涂层弹性模量；ν 为泊桑比。

当负荷（外力）与内应力迭加的合力为压应力时最为理想。为避免 α_1 与 α_2 之差异过大而造成较大的内应力，可考虑采用增加起缓冲作用的中间过渡层等措施。

在选择固体润滑剂时，应注意固体润滑剂与基材的合理匹配，以提高化学亲和作用，增加黏着力。简单的润滑相由单一润滑剂组成，为提高固体润滑效果，可以按照“协同效应”原则选用多种固体润滑剂组成多元润滑相。同时，应使润滑相的热膨胀系数稍大于基材的热膨胀系数，使其在摩擦时有效地起到减摩作用。

4.2　复合镀固体润滑材料

对复合镀层，采用的固体润滑剂有石墨、MoS_2、聚四氟乙烯（PTFE）、氟化石墨［$(CF)_n$］和 WS_2 等，采用的基体材料有镍和铜等。不同基材与固体润滑剂所组成的固体润滑复合镀层列于表 15.3-22。

表 15.3-22　固体润滑复合涂层

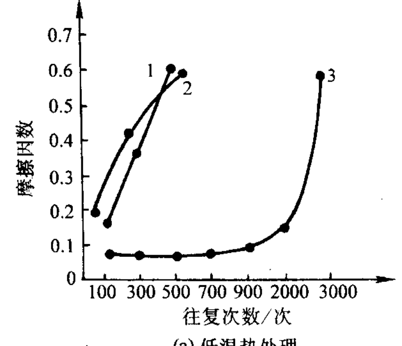
基质金属	固体润滑剂
Ni	MoS_2，WS_2，$(CF)_n$，石墨，PTFE，BN，CaF_2，PVC
Cu	MoS_2，WS_2，$(CF)_n$，石墨，PTFE，BN，$BaSO_4$
Co	PTFE
Fe	石墨，PTFE
Ag	MoS_2，石墨，BN
Au	石墨，$(CF)_n$，MoS_2
Zn	石墨
Ni－P	PTFE，BN，CaF_2
Ni－B	PTFE，CaF_2
Co－B	CaF_2

Ni－P－PTFE 复合化学镀层是一种抗黏着的自润滑涂层。镀层的组成为 Ni84.0%（质量），P8.8%，PTFE7.2%。镀层的热处理温度为 200～400℃，时间 1 h。该复合镀层的磨损率明显地比同样温度热处理的 Ni－P 镀层低，其摩擦学性能如表 15.3-23 所示。其摩擦系数与往复次数的关系如图 15.3-38 所示。可见，随着热处理温度的提高，镀层的减摩作用逐渐增强，并以 400℃热处理的效果最好。这是由于高温热处理促使镀层硬化，并形成了硬基体上均匀分布着 PTFE 软颗粒的缘故。但 400℃以上热处理会导致 PTFE 分解。

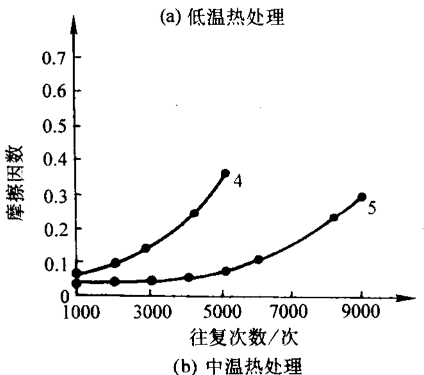
表 15.3-23　Ni-P-PTFE 复合镀层的摩擦学性能

热处理温度/℃	往复运动次数/次	摩擦系数	Ni－P－PTFE 镀层磨损率 $/10^{-5}\cdot mg\cdot (N\cdot m)^{-1}$	Ni－P 镀层磨损率 $/10^{-5}\cdot mg\cdot (N\cdot m)^{-1}$
镀态	900	0.13～0.70	6.6	56
200	900	0.20～0.60	6.5	38
300	2 500	0.10～0.63	3.0	7.5
360	4 400	0.10～0.60	1.6	5.8
400	9 000	0.07～0.30	0.64	2.1

注：在日制 RFT-Ⅲ型往复摩擦试验机上测试。试验条件为：负荷 98 N，往复频率 40 次/min（滑动速度 0.09 m/s）。



(a) 低温热处理



(b) 中温热处理

图 15.3-38　不同热处理温度的 Ni－P－PTFE 复合镀层的摩擦系数与往复次数的关系

1—镀态；2—200℃热处理；3—300℃热处理；4—360℃热处理；5—400℃热处理

图 15.3-39 是 Ni-P-石墨复合镀层与不同对偶材料在不同负荷下的摩擦系数。可见，在 Ni－P 镀层中加入石墨后摩擦系数明显降低，它与较软的 20 钢或 Ni－P 镀层对摩的摩擦系数均比 45 钢高得多。无论与何种材料对磨，镀层摩擦系数与负荷的关系呈现出相同的变化规律。

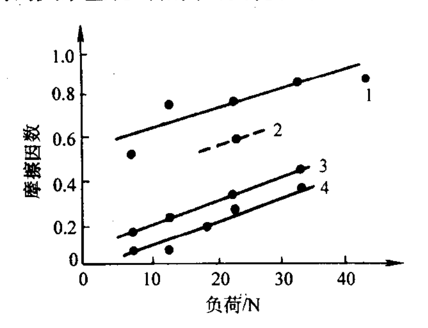


图 15.3-39　Ni-P-石墨复合镀层在不同负荷下的摩擦系数

1—化学镀 Ni－P 层与 45 钢配副；
2—Ni－P－石墨复合镀层与 20 钢配副；
3—Ni－P－石墨复合镀层与 Ni－P 层配副；
4—Ni－P－石墨复合镀层与 45 钢配副

以 Ni－P 为基材的复合刷镀层可获得良好的固体润滑性能和耐磨性。例如，在 40Cr（400HV）表面刷镀 Ni－P－WC（WC 加入量为 60 g/L）、Ni－P－BN（BN 加入量为 30 g/L）和 Ni－P－MoS_2（MoS_2 加入量为 10 g/L），所用的微粒粒径均为 1 μm，复合镀层的厚度约 50 μm。以 GCr15（750HV）为对偶，在球－盘摩擦磨损试验机上测得其摩擦学性能如图 15.3-40 所示。由图可见，Ni－P－MoS_2 镀层在负荷和速度小时摩擦系数，但随着负荷和速度的增大而升高；Ni－P－WC 在低负荷和低速时摩擦系数最大，但随负荷和速度的增大而明显下降，当负荷增至 1 362 N 时摩擦系数比 Ni－P－MoS_2

的还要小。在高负荷（1 362 N）下，几种复合镀层的摩擦因数随着滑动速度的增加呈下降趋势，其中以 Ni-P-WC 最为明显，表明它的减摩效果最佳。

一种用电刷镀方法制备 Ni-Cu-P/MoS_2 固体润滑镀层的优化试验指出：Ni-Cu-P/MoS_2 镀层的耐磨性优于 Ni-P/MoS_2 镀层，分析对比这二种镀层的结构发现，含有一定量铜的镀层中有 Ni_7P_3，$Ni_{12}P_5$ 等间隙相存在。正交磨损实验得出的既耐磨又减摩的 Ni-Cu-P/MoS_2 镀层成分为：Ni-57.6%（质量分数），Cu－11.2%（质量分数），P－3.2%（质量分数），MoS_2－28%（质量分数）。上述镀层会因其中的 MoS_2 在潮湿天气中容易受到氧化，而导致摩擦学性能下降。对此，在镀液中添加稀土 Ce^{4+}，取得了明显效果。稀土不仅能提高 MoS_2 的抗氧化腐蚀能力，而且能进一步降低镀层的摩擦系数，提高镀层减摩的稳定性。电刷镀 Ni-Cu-P/MoS_2 镀层可用于油田钻具（如钻杆、套筒）的螺纹接头上，以代替原来的涂有丝扣油的铜镀层。

固体润滑镀层的使用效果十分显著，如 Ni-$(CF)_n$ 镀层用于水平连铸设备中的结晶器内壁，不需要振动结晶器，也不加润滑剂，就能以较小力量顺利地将铸坯从结晶器内拉出，且铸坯表面状态好；Ni－PTFE 镀层用于增塑聚氯乙烯热压模具内壁，不加脱膜剂就很容易脱模；Au-$(CF)_n$ 镀层的摩擦系数为 Au 镀层的 1/8～1/10，用于电接触表面性能良好，插拔力小，寿命高。此外，Cu-$BaSO_4$ 复合镀层具有抗粘着性能，可用于滑动接触场合；Zn－石墨复合镀层用在汽车工业的钢紧固件上，其抗擦伤能力完全能与贵重的镉镀层相比。

用电镀、电刷镀、化学镀可方便地镀制内层坚硬、表层为软金属的既耐磨又减摩的双层或多层镀层。如在电刷镀施工中，工作镀层镀镍钨合金，表面再刷镀一薄层铟效果很好。

4.3 气相沉积复合膜和多层膜

在真空镀膜中，为了改善 MoS_2 溅射膜的性能，可以采用 MoS_2－金属共溅射的方法制备复合膜。共溅射膜更致密，摩擦系数稳定，耐磨寿命长。图 15.3-41 是 MoS_2-Au 和 MoS_2-Ni 共溅射膜与 MoS_2 溅射膜摩擦性能的比较。试验采用栓－盘式试验机，负荷 5 N，滑动速度 0.1 m/s，大气中干摩擦条件。可以看出两种共溅射膜的摩擦学性能都比 MoS_2 溅射膜好。

研究在 1Cr18Ni9Ti 基材上共溅射 MoS_2-Au 膜与 1Cr18Ni9Ti 对摩时发现，随着溅射膜厚度的增加，其耐磨寿命也增大。在对摩过程中，当负荷超过某一临界负荷时，膜就从基材上剥落。MoS_2－Au 膜的临界负荷随着膜厚的增加而加大。膜厚 0.4 μm 时，临界负荷为 1.0～2.0 N，耐磨寿命（定义为摩擦系数达到 0.3 时所实现的摩擦次数）为 10～13 千周；膜厚在 2.0～2.5 μm 时，临界负荷为 5.9～6.9 N，耐磨寿命为 30～90 千周。这说明 MoS_2-Au 膜与基材的结合强度随着膜厚的增加而加大。而 MoS_2 膜的厚度在超过临界值 0.2 mm 之后，其寿命就不再随厚度的增加而延长。

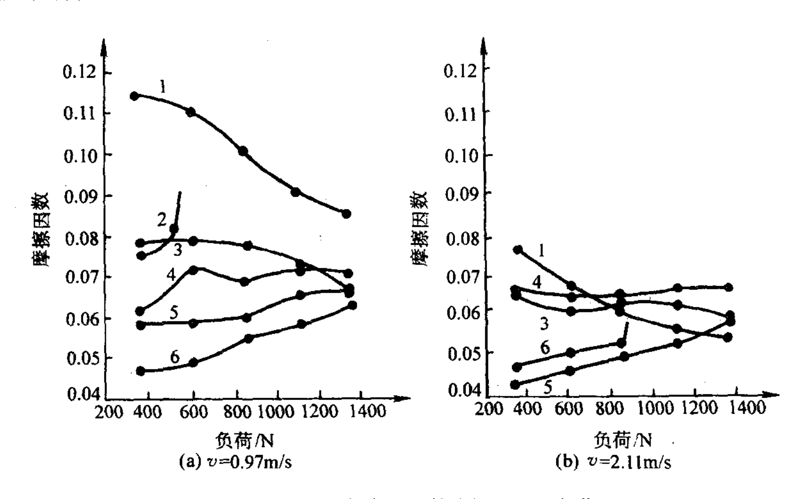


图 15.3-40 几种复合镀层的摩擦系数－负荷曲线

1—Ni－P－WC；2—无镀层；3—Ni－P；4—Ni－P－BN；5—Ni－P－MoS_2；6—Ni－MoS_2

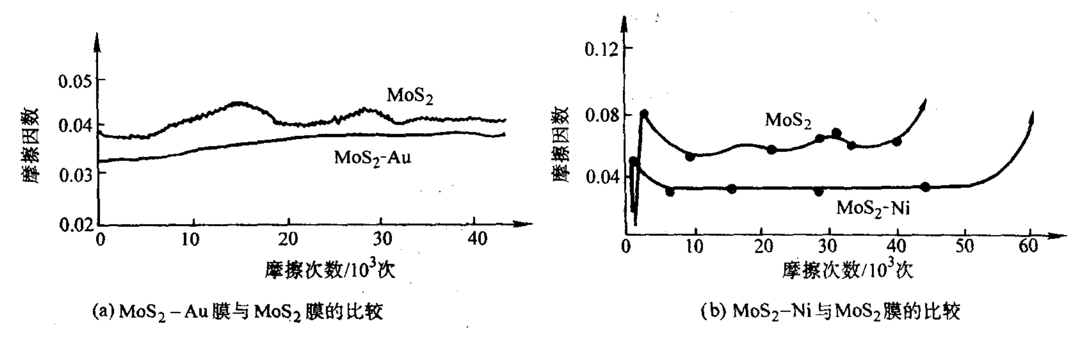


图 15.3-41 MoS_2－金属共溅射膜与 MoS_2 溅射膜摩擦学特性比较

在 AISI452 淬火钢（58～61HRC）表面共溅射 MoS_2－Ni 与 4130 淬火钢（60HRC）的对摩试验（在 Timken 试验机上进行）表明，共溅射膜的耐磨寿命几乎随膜厚的增加呈线形地增加，其寿命受负荷的影响也不像 MoS_2 溅射膜那样强烈。在膜厚为 0.74 μm 时，负荷由 187 N 增加至 703 N，MoS_2－Ni 共溅射膜的耐磨寿命下降了 50%，而 MoS_2 溅射膜的耐磨寿



命几乎损失了93%。

在自制的MT—1型真空摩擦试验机上对CVD法沉积的TiC、TiN单层膜及TiC/TiN多层膜的摩擦学性能进行了测定。其中，TiC单层膜厚度3 μm，TiN单层膜厚度4.7 μm，七层膜（$(TiC/TiN)_7$）（依次为$TiC/TiC_xN_y/TiC/TiC_xN_y/TiC/TiC_xN_y/TiN$）的总厚度5.5 μm，球基材GCr15和盘基材45钢的真空油淬硬度分别为62HRC和52HRC。试验中上试样（球）固定，下试样（盘）转动。试验条件为：负荷5 N，滑动速度0.5 m/s。先跑合30 min。试验时间为30 min。试验分别在干摩擦和油润滑（SP8801－100空间润滑油滴油润滑）条件下进行。试验结果如表15.3-24所示。表中数据说明，3种镀层与45钢对摩，其摩擦系数和磨损率都是真空中的低于大气中的，说明在钢材表面用CVD法获得的镀层更适于真空条件下工作。无论在干摩擦和油润滑条件下，多层膜的摩擦系数和磨损率都低于单层膜，说明多层膜的摩擦学性能优于单层膜。

在与表15.3-24同样的条件下测定CVD镀层与Pb基润滑镀层的摩擦性能，其结果如表15.3-25所示。可见，真空中的摩擦系数均比大气中的小，Pb-Sn-Cu刷镀盘的摩擦系数均比单纯Pb刷镀的小，复合电刷镀盘的磨损率却高于单纯Pb刷镀的盘，这是因为Sn、Cu相对于Pb是较硬的颗粒，且与Fe有较高的黏着性。但CVD $(TiC/TiN)_7$镀层球/Pb－Sn－Cu刷镀盘是真空下良好的摩擦副。

表15.3-24 几种摩擦副的摩擦系数和磨损率

摩擦副（球←→盘）	摩擦系数				磨损率/$10^{-15}m^3 \cdot m^{-1}$			
	干摩擦①		油润滑		干摩擦①		油润滑	
	大气中	真空中②	大气中	真空中	大气中	真空中	大气中	真空中
GCr15 ←→ 45钢	0.68	0.47	0.086	0.053	1.60	13.60	0.075	0.890
$(TiC/TiN)_7$ ←→ 45钢	0.46	0.26	0.081	0.052	1.13	0.80	0.060	0.020
TiC ←→ 45钢	0.42	0.24	0.082	0.080	1.02	0.60	0.065	0.040
TiN ←→ 45钢	0.48	0.31	0.089	0.068	1.31	0.96	0.075	0.032
GCr15 ←→ $(TiC/TiN)_7$	0.67	0.35	0.090	0.101	17.70	9.20	2.10	1.400
$(TiC/TiN)_7$ ←→ $(TiC/TiN)_7$	0.17	0.27	0.051	0.042	5.10	8.30	1.50	0.320
TiC ←→ TiC	0.19	0.31	0.095	0.165	8.60	12.40	2.80	3.300
TiN ←→ TiN	0.18	0.32	0.092	0.100	9.10	13.60	1.90	0.810

① 镀层磨穿前的平均值。
② 真空度为6.67×10^{-3} Pa。

表15.3-25 几种摩擦副的摩擦系数和磨损率

摩擦副（球←→盘）	摩擦系数				磨损率/$10^{-15}m^3 \cdot m^{-1}$			
	干摩擦		油润滑		干摩擦		油润滑	
	大气中	真空中	大气中	真空中	大气中	真空中	大气中	真空中
GCr15① ←→ Pb②	0.40	0.32	0.079	0.052	4.40	1.90	0.21	0.28
GCr15 ←→ Pb－Sn－Cu③	0.37	0.28	0.062	0.041	5.80	1.70	0.17	0.10
$(TiC/TiN)_7$④ ←→ Pb	0.32⑤	0.18	0.073	0.043	1.10⑤	0.83	0.014	0.041
$(TiC/TiN)_7$ ←→ Pb－Sn－Cu	0.26⑥	0.17	0.050	0.032	1.30⑥	0.81	0.057	0.066

① GCr15（淬火）钢球，无涂层。
② 45钢（淬火）基材盘，电刷镀Pb，厚18.4 μm。
③ 45钢（淬火）基材盘，表面电刷镀（质量）Pb76.4%－Sn12.6%－Cu11.0%镀层，厚20.345 μm。
④ GCr15（淬火）基材钢球，表面CVD法镀敷$(TiC/TiN)_7$七层镀层，厚度5.5 μm。
⑤ 约50 min后固体润滑涂层完全磨穿，此后的摩擦系数为0.61。
⑥ 约50 min后固体润滑涂层完全磨穿，此后的摩擦系数为0.61。

用Ar^+离子将Al和Ti溅射在工业纯铁表面，同时用能量为100 keV的N^+以2×10^{17} ions/cm^{2}的剂量进行离子注人，以形成0.3 μm厚的Al＋N^+和Ti＋N^+离子束辅助沉积（IBAD）层。在日制DFPM型试验机上测定其摩擦系数，在自制球－盘试验机上测定其磨损量，其结果见图15.3-42。其中，图（a）表明，在进入稳定期后IBAD Al＋N^+和Ti＋N^+试样的摩擦系数分别为0.093和0.076，比纯铁的0.451分别降低80%和83%；图（b）表明，IBAD Al＋N^+和Ti＋N^+试样的磨损量比纯铁分别降低71%和86%。

在52100钢表面利用IBAD法分别沉积Si_3N_4和TiN薄膜（厚约1 μm），后在其上面再用IBAD法沉积MoS_x薄膜。为了比较，在Si_3N_4和TiN薄膜表面又利用磁控溅射（MS）法制取MoS_x薄膜。经测定IBAD MoS_x中的$x = 1.287$，MS MoS_x中的$x = 1.700$。在SRV试验机上进行摩擦学性能测定。上试样为ϕ10 mm的Si_3N_4陶瓷球，下试样为沉积了薄膜的圆盘。试验条件：振幅为1 mm，时间为30 mm，液体石蜡润，用15 Hz的振动频率测定摩擦系数－负荷关系，用40 N的负荷测定摩擦系数－频率关系，试验结果见图15.3-43。图中曲线说明，在给定的范围内，负荷和频率越大，摩擦系数越小。与基材对比，两种MoS_x膜都显示出良好的减摩性能。而且MoS_x对TiN的减摩作用优于对S_3N_4的减摩作用。两种MoS_x中，MS MoS_x膜的减摩性能优于IBAD MoS_x膜。

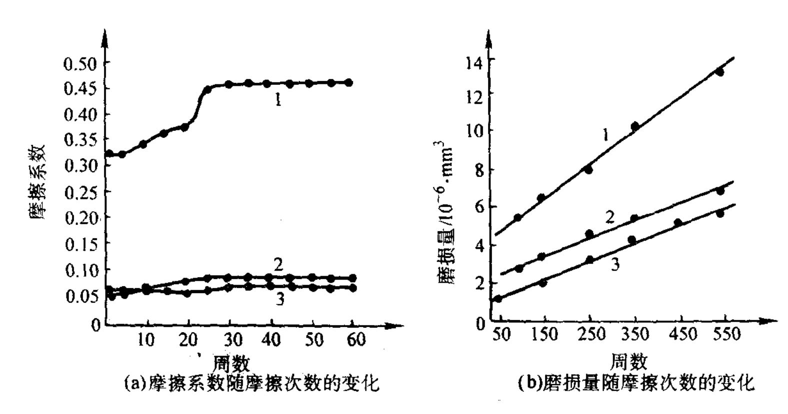


图 15.3-42 两种离子束辅助沉积层的摩擦学性能

1—纯铁试样；2—经 Al + N^+ 离子束辅助沉积后的试样；3—经 Ti + N^+ 离子束辅助沉积后的试样；

试验条件：图（a）DFPM 型试验机，对偶件 GCr15，负荷 2 N，速度 35 mm/min

图（b）球－盘试验机，对偶件 GCr15，负荷 6 N，速度 22 mm/min 滑动行程 8 mm

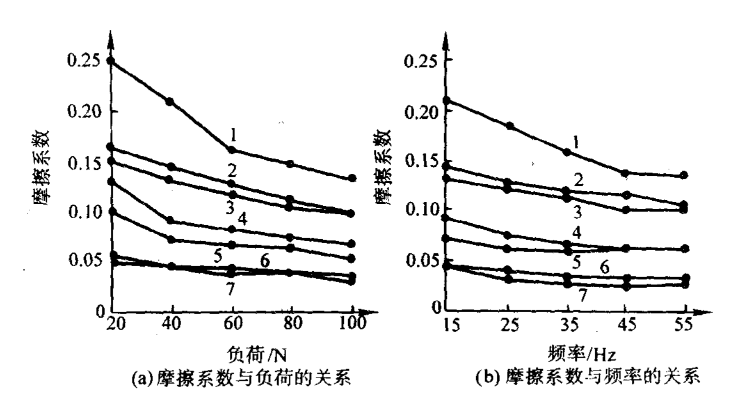


图 15.3-43 摩擦系数随负荷和频率变化的关系曲线

1—52100 钢；2—Si_3N_4；3—TiN；4—IBAD MoS_x – Si_3N_4；5—IBAD MoS_x – TiN；6—MS MoS_x – Si_3N_4；7—MS MoS_x – TiN

在测定摩擦系数随时间的变化中发现，MS MoS_x 膜的摩擦系数在 15 min 后由 0.06 左右突然升高到 0.14，而 IBAD MoS_x 膜的摩擦系数基本保持不变（0.10 左右）。在测定磨损率随负荷和频率的变化关系得出，磨损量随负荷和频率的增加而增加，两种 MoS_x 膜的耐磨性比 Si_3N_4 和 TiN 膜的高 3～4 倍。而 MS MoS_x 膜的耐磨性优于 IBAD MoS_x，尤其在低负荷或低频率下更为明显。

4.4 含扩渗处理的表面膜层

（1）含有渗硫工序的表面热处理层

在复合表面热处理中，与渗硫相复合的表面热处理具有较好的自润滑效果。应用较多的是在表面硬化处理之后增加一道低温电解渗硫工艺。低温电解渗硫工艺的处理温度为 180～190℃，可与低温回火结合进行。常用的有：高频感应加热淬火加低温电解渗硫（如 800℃高频感应加热淬火，190℃低温电解渗硫），渗碳淬火加低温电解渗硫（如 930℃渗碳，预冷至 800℃淬火，190℃低温电解渗硫），渗氮加低温电解渗硫（如 550℃气体氮化，190℃低温电解渗硫），以及碳氮共渗、淬火加低温电解渗硫（如 850～880℃碳氮共渗后直接淬火，190℃低温电解渗硫）等。

图 15.3-44 是在严酷条件下工作的工件表面的理想硬度分布曲线，图中的第 1、2、3 层分别是易塑性变形的软质层、机械强度好的硬化层和硬度缓降的扩散层。上述硬化处理是为了得到要求的第 2，3 层，而低温电解渗硫可以生成减摩性良好的第 1 层。

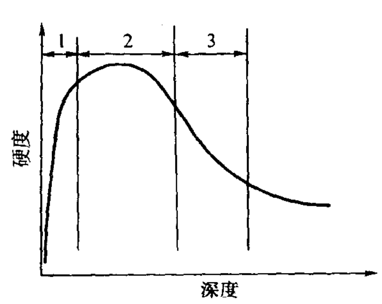


图 15.3-44 在严酷条件下工作的零件表面的理想硬度分布

渗硫后硫在钢铁表面主要以硫化铁形成存在。在盐浴中渗硫时 200℃以上形成 FeS_2 层（黄铜色），180～200℃形成 FeS 混有 FeS_2（黑色混入黄铜色），170℃以下仅有 FeS 层。渗硫层实质上是由 FeS（或 FeS + FeS_2）组成的化学转化膜。FeS 具有密排六方晶格，硬度仅为 60HV，受力时沿（0001）晶面滑移，使摩擦时实际接触面积增大，改善了初期的磨合，抗烧伤、咬合效果好。渗硫层是有大量微孔的软质层，有良好的储油能力和减摩性。即使在无润滑状态下摩擦系数也很低。图 15.3-45 是渗碳后各种表面处理的 SCM415 钢的摩擦系数随载荷的变化曲线。

渗硫方法有固体、气体和液体渗硫三种。按渗硫温度又可分为低温（160～200℃）、中温（520～560℃）和高温（800～930℃）渗硫。低温渗硫工件无畸变。在低温渗硫中，除低温电解渗硫、低温气体渗硫、低温液体渗硫工艺外，真

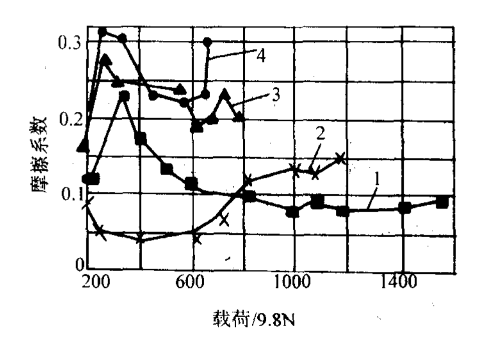


图 15.3-45 渗碳后不同表面处理的 SCM415 钢的摩擦状况

1—渗碳加低温电解渗硫；2—渗碳加磷酸盐处理加 MoS_2；3—渗碳加磷酸盐处理；4—渗碳淬火

空辉光放电离子渗硫也日益受到人们的重视。我国科技工作者在辉光放电低温离子渗硫的研究开发中已做出了很大成绩，不仅研制出系列设备和配套的工艺，而且已将其成功地应用于轴承、轴瓦、轧辊、齿轮、丝杠、滑板等零件的批量处理。

为了使工件表面兼有渗硫后的减摩特性和渗氮、渗碳后的耐磨特性，除了在渗氮、渗碳后再进行渗硫处理外，也可以采用硫氮二元共渗和硫碳氮三元共渗。经气体硫氮共渗后的金相组织分为三层，最外层是 FeS，第二层是以 $Fe_{2-3}N$ 为主的氮化物白亮层，第三层是氮的扩散层。硬度峰值可达 1 000HV0.05，由表及里的硬度变化较为平缓。硫氮共渗后提高了材料的减摩耐磨性能。如 W18Cr4V 钢试样在淬火、回火后（64～65HRC）经（560℃ ± 10℃）×1 h 液体硫氮共渗与未经共渗的磨损试验结果是：对磨 20 000 r 后的失重分别为 0.013 1 g 和 0.100 8 g。45 钢试样（淬火 + 回火）在 Falex 试验机上以全损耗系统用油 L-AN32（20 号机油）润滑，加恒定载荷进行试验，2 s 即发生咬卡，而经过硫氮共渗后的试样，运行 500 s 还未发生咬合。

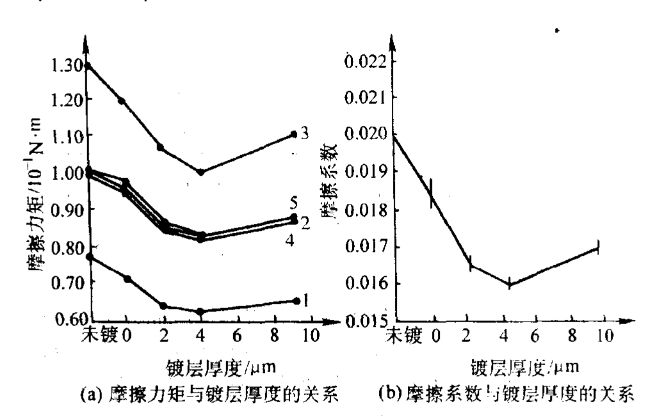
硫氮共渗与蒸气处理相结合，可提高钢件的减摩和耐蚀性能。蒸气处理（又称氧化处理）是指在 500～600℃的温度下，用过热蒸汽进行的处理。它可使钢件表面形成一层致密的与基体结合牢固的 Fe_3O_4 薄膜。对于高速钢刀具在硫氮共渗前、后可各进行一次蒸汽处理。

硫碳氮共渗兼有氮碳共渗和渗硫的特点，能赋予工件优良的耐磨、减摩、耐疲劳、抗咬合性能，并改善了钢铁件（除不锈钢以外）的耐蚀性。钢铁表面形成的共渗层由硫化物层、弥散相析出层和过渡层组成。硫化物层厚度为 5～20 μm，是含有 FeS、FeS_2、Fe_3O_4 等相组成的硫、氮、碳富集区。弥散相析出层主要由 Fe_2（N、C）、Fe_3（N、C）、Fe_4（N、C）相及含氮的马氏体、残留奥氏体等相组成。过渡层是含氮量高于基体的固溶强化区。对于大多数结构钢和不锈钢，常以（565 ± 5）℃ ×（1～3）h 进行盐浴硫氮碳共渗。其处理效果十分明显，如 45、45Cr 钢的轴和齿轮处理后寿命可提高 1～3 倍；Cr12MoV 硅钢片冷冲头等高精度冷作模的寿命提高 1～4 倍；1Cr13～3Cr13 和 1Cr18Ni9Ti 钢泵轴、阀门寿命提高 2～4 倍；ZGCr28 的叶轮、中壳抗咬合负荷提高4～6倍，台架试验时间延长三个数量级。45 钢以 570℃ ×3 h 进行离子硫氮碳共渗与未处理相比，在干摩擦下起始摩擦系数由 0.14～0.15 下降至 0.08。

(2) 镀渗层

将电刷镀与渗金属工艺相复合可以在金属表面形成一层减摩耐磨的固溶合金化镀覆层。如在 40Cr 钢表面先刷镀一层 Sn（厚度 0.5～3 μm），而后在氮气气氛中按 500℃ ×6 h/550℃ ×3 h/600℃ ×6 h 进行渗金属；或在 Cu 合金（H62）表面刷镀 8～15 μm 的 Sn，在氮气气氛中按 300℃ ×6 h/400℃ ×4 h 渗金属，可获得较好的减摩耐磨效果。

在 Al 合金（LY12）表面先刷镀一层Cu(厚度 0～9 μm) + In（厚度 16 μm），然后在空气中按 140℃ ×4 h/160℃ ×2 h 的工艺渗金属，所得到的镀层的摩擦学性能与 Cu 镀层厚度的关系见图 15.3-46。摩擦学试验是在改进的 MPX—200 型试验机上进行。对偶为 GCr15（62HRC），试验条件依次为：负荷 300 N－转速 370 r/min；400 N－370 r/min；500 N－370 r/min；400 N－549 r/min；400 N－1 102 r/min。30 号机械油润滑。试验时间 30 min。结果表明，在该试验条件下，LY12 基材刷镀 4 μmCu + 16 μmIn 后实施渗人工艺的效果最好。



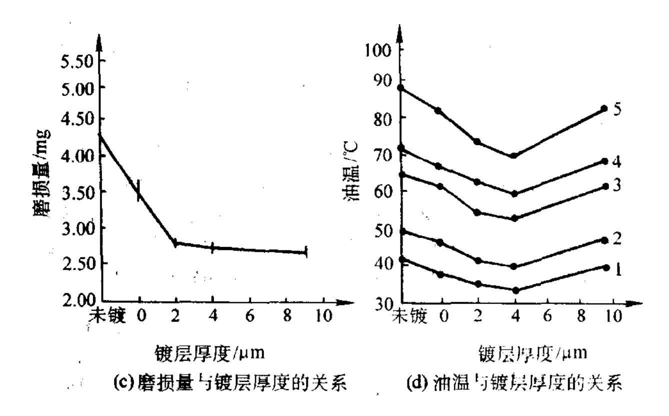


图 15.3-46 Al 合金刷镀 Cu + In 复合层渗入试件的试验结果

试验条件：1—300 N－370 r/min；2—400 N－370 r/min；3—500 N－370 r/min；4—400 N－549 r/min；5—400 N－1 102 r/min

4.5 金属塑料复合材料

金属塑料复合材料又有“背衬型润滑材料”、“三层复合自润滑材料”等称呼。它由钢背－多孔青铜－高分子润滑材料复合而成。其力学性能相当于钢，摩擦性能相当于高分子材料。具有机械强度高，摩擦系数小，耐磨性好，热膨胀小，导热性优良等特点。这类材料目前已有很多种，其中应用得比较广泛而有效的有 PTFE－钢背和聚甲醛－钢背，国外分别称其为 DU 材料和 DX 材料。这些材料适于作轴套、衬套、垫片、导轨、滑板和半球碗等机械零件。

(1) PTFE－钢背复合材料（DU 材料）

DU 材料由英国 Glacier 金属公司发明，其应用很广。国产的复层材料选用 10 钢或 08F 低碳钢冷轧钢板，厚度一般在 0.5～3.0 mm，其上镀厚度为 10～15 μm 的 Cu，而后采用粘结的方法铺设 0.26～0.35 mm 厚的球形青 Cu 粉（粒径 0.06～0.19 mm），在氢气炉中以（840 ± 10）℃的温度进行烧结。表面层高分子材料主要是 PTFE（可填充 PbO、硼铅玻

璃、SiO_2、天然云母、Cr_2O_3 等物)，采用辊压烧结〔温度 (375±5)℃〕而成，表面层厚度为 0.02～0.06 mm。钢背的作用在于提高材料的强度和承载能力，镀 Cu 是为了提高钢背与青铜中间层之间的结合强度。在摩擦升温时表层的 PTFE 及其填充物从孔隙中挤出，起到自润滑作用。一但表面层被磨破后，中间层青铜则直接与对偶接触，可避免严重烧伤。

表 15.3-26 是国产的 FQ—1（PTFE－钢背复合材料）与英国的 DU、美国的 Turcite－B（PTFE 中添加了 50% 的青铜粉、MoS_2 和玻璃纤维等制成的带材）材料的性能比较。试验在 Amsler 试验机上进行，对偶材料 45 钢（350HBS)。负荷 600 N，滑动速度 25.12 m/min，总转速 1.5 万转（约 1.9 km)，室温。

表 15.3-26 三种材料摩擦学性能对比

材料		干摩擦			全损耗系统用油 L－AN46 润滑		
		摩擦系数	摩擦力矩/N·m	磨痕宽度/mm	摩擦系数	摩擦力矩/N·m	磨痕宽度/mm
FQ－1	含 5 %Pb	0.153	1.89	4.92	0.024	0.30	3.33
	含 10%Pb	0.143	1.70	4.08	0.027	0.35	2.92
	含 20%Pb	0.101	1.25	3.62	0.025	0.30	3.26
DU		0.142	1.70	2.53	0.046	0.65	2.81
Turcite－B		0.186	2.32	6.70	0.036	0.44	4.63

为研制具有更高极限 pv 值和良好摩擦学性能的材料，在 MPV—1500 试验机上对钢背－青铜粉－PTFE 复合材料 (C_2)、钢背－青铜粉－（PTFE＋Cu_2O）复合材料（D_2）和钢背－青铜粉－（PTFE＋Pb）复合材料（E_2）的摩擦学性能进行了测定。试验采用逐级加载法（每隔 10 min 增加一级负荷)。在干摩擦和运动速度为 1 m/s 的情况下，三种材料的摩擦系数随负荷变化的规律如图 15.3-47 所示。初期，摩擦系数随负荷的增大而不同程度的增大，这是其表面层因磨损而露出铜粉逐渐增多的结果；而后，由于 PTFE 受热膨胀被挤出，摩擦系数又随负荷的增大而减小。三种材料中，含 Pb 表面层的摩擦系数最小，含 Cu_2O 的最大，说明填充 Pb 能降低复合材料的摩擦系数，而填充 CuO_2 却增大了摩擦系数。

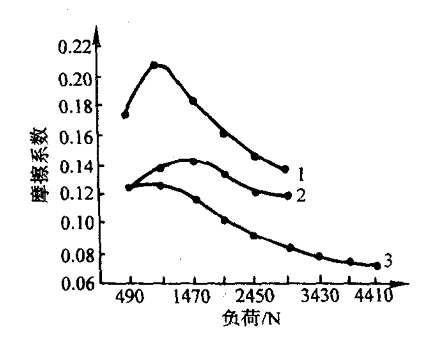


图 15.3-47 几种 PTFE 基自润滑复合材料轴承的摩擦系数与负荷的关系

1—D_2 轴承；2—C_2 轴承；3—E_2 轴承

图 15.3-48 表明，在全损耗系统用油 L—AN 32（20 号机油）润滑条件下，三种材料的摩擦系数可比干摩擦条件低 1～2 个数量级，摩擦系数都随负荷和速度的增大而减小。另行试验表明，填充 PTFE 的耐磨性比纯 PTFE 的要好；在油润滑条件下，C_2 的极限 pv 值可达到 128 MPa·m/s，D_2、E_2 的在 135 MPa·m/s 以上，而在干摩擦下三种材料的极限 pv 值在 9 MPa·m/s 以下。

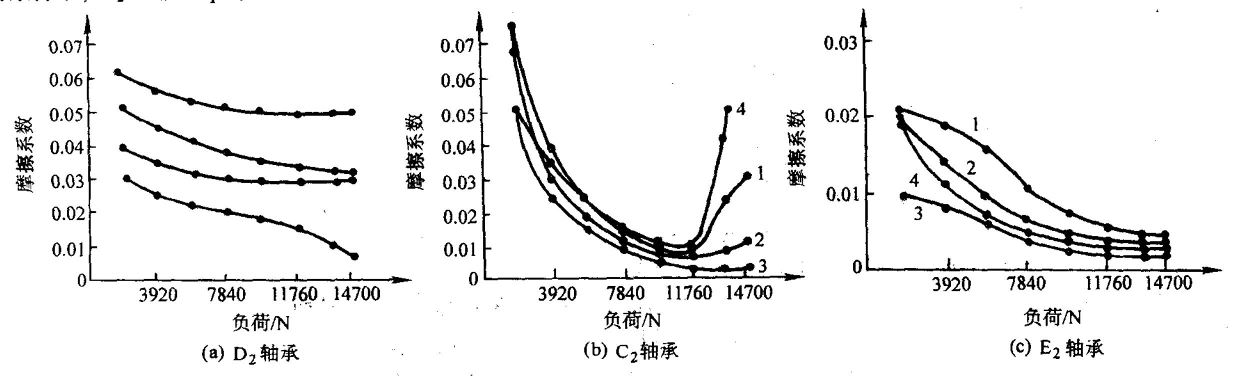


图 15.3-48 三种 PTFE 基复合材料轴承在不同速度下摩擦系数随负荷的变化曲线

1—1 m/s；2—2 m/s；3—3 m/s；4—4 m/s

(2) 聚甲醛－钢背复合材料（DX 材料）

聚甲醛－钢背复合材料由钢背、多孔青铜和在多孔结构上滚压的表面层 3 部分组成。表面层是约 500 μm 厚的聚甲醛层，其上压有许多凹痕以贮存油、脂等润滑剂。这种材料在使用前必须涂敷润滑剂进行预润滑。DX 材料兼有高承载能力和低摩擦系数，适于在高速运动的摩擦构件中应用。含油聚甲醛－钢背复合材料的静承载能力约 140 MPa，在速度为 22 m/min 时能承受大于 10 MPa 的载荷。

在干摩擦条件下，DX 材料的摩擦学性能不理想。在油脂润滑条件下它的跑合磨损很小，几乎与稳定磨损相当。在油脂消耗到一定程度后，磨损便逐渐加大。若加油的间隔时间合适，材料的使用寿命可大为延长。

4.6 黏结固体润滑膜

黏结固体润滑膜是将固体润滑剂分散于有机或无机黏结剂中，采用喷涂、刷涂或浸涂等方法涂敷于摩擦表面上，经固化而成的膜。干膜厚度一般为 20～50 μm，厚的可大于 100 μm。干膜具有与基体相同的承载能力，摩擦系数通常在 0.05～0.2 之间，最小可达 0.02。因其可以在高温、高负荷、超低温、超高真空、强氧化还原和强辐射等环境下有效地润滑，而获得了从民用机械到空间技术等各个方面的广泛应用。



（1）有机黏结固体润滑膜

1）环氧树脂黏结干膜 以环氧树脂为黏结剂，EMR为固化剂、邻苯二甲酸二丁酯为添加剂与固体润滑剂 MoS_2 所组成的干膜具有较好的摩擦学性能。按环氧树脂∶邻苯二甲酸二丁酯∶固化剂∶MoS_2 的质量比为1∶0.07∶0.072∶（3～4）的配比在不锈钢表面进行喷涂，常温下固化5天，而后在MHK-500型环-块试验机上进行摩擦学性能测定。在负荷327 N、转速1 000 r/min下，其摩擦系数为0.07～0.16，磨损寿命为144～212 m/μm。

为了提高干膜的摩擦学性能，根据“协同效应”，在 MoS_2 中添加石墨，MoS_2 与石墨的质量比为（4～15）∶1。按环氧树脂∶邻苯二甲酸二丁酯∶固化剂∶（MoS_2 + 石墨）的质量比为1∶0.07∶0.072∶3.5的配比，以同样的方法制备干膜。在同样的测试条件下，测得的摩擦系数基本相同，但磨损寿命却增加到186～274 m/μm。进一步的试验得出，不同的基材影响着干膜的黏着强度。干膜如果浸泡在油中会降低其耐磨性。

以环氧树脂为黏结剂，环氧丙烷丁基醚为固化剂、邻苯二甲酸二丁酯为添加剂，并添加各种填充剂和固体润滑剂所组成的HNT涂层系列配方见表15.3-27。基材表面涂敷该涂层后，在常温下固化24 h后即可投入使用。为增加涂层的结合强度，在涂层固化时应对其施加约0.1 MPa的压力。在龙门铣床的铸铁导轨表面涂敷HNT涂层，按正常条件运行，其年磨损量为5～7 μm。

2）聚酰亚胺黏结干膜 聚酰亚胺树脂在-200～260℃范围内具有优良的力学性能，可作为干膜的黏结剂。但该树脂因成本高、加工困难而限制它的应用。为此首先合成了聚（氨基）双马来酰亚胺树脂。该树脂具有聚酰亚胺的优良性能，但价格低、能溶解在一些有机溶解中。以聚（氨基）双马来酰亚胺树脂为黏结剂，氟化石墨、MoS_2 和石墨为固体润滑剂，二甲基甲酰胺为稀释剂，喷涂在不锈钢表面静置12 h，然后在240℃固化3 h而成的几种干膜的性能见表15.3-28。在室温下和高真空（133.322×10^{-6} Pa）下的试验条件为：负荷25 MPa，滑动速度1.25 m/m。可见，室温下IF-3干膜有优良的摩擦学性能；高真空下氟化石墨黏结膜的性能不如 MoS_2 黏结膜，但优于石墨黏结膜。

表15.3-27 HNT环氧复合涂层配方

组成分 \ 配方号及加入量	HNT11—J5	HNT17—5	HNT20—1	HNT21—4
	加入量/g			
环氧树脂（6101）	100	100	100	100
邻苯二甲酸二丁酯	10	10	15	15
环氧丙烷丁基醚	12	10	10	15
气相二氧化硅	2	1	2	1
铁粉	25	15	25	15
二氧化钛		30	15	30
MoS_2	100	80	80	80
石墨	25	20	20	20
总量	274	266	267	276

表15.3-28 几种聚双马来酰亚胺干膜性能

组成（质量）	室温下性能			真空下性能			备注
	膜厚/μm	摩擦系数	磨损寿命/m·μm^{-1}	膜厚/μm	摩擦系数	磨损寿命/m·μm^{-1}	
氟化石墨∶树脂=0.5∶1	33 35	0.04～0.07 0.03～0.07	612 602				
氟化石墨∶树脂=0.6∶1	54 43	0.04～0.07 0.04～0.09	777 870	41 44	0.02 0.02～0.03	69 86	IF-3
氟化石墨∶树脂=0.7∶1	42 52	0.05～0.09 0.05～0.11	462 452				
氟化石墨∶树脂=1∶1	59 54	0.04～0.08 0.03～0.07	238 274				
MoS_2∶树脂=1.52∶1	38 39	0.05～0.13 0.08～0.10	72 84	29 37	0.01～0.02 0.01～0.03	258 126	
石墨∶树脂=0.6∶1	37 31	0.06～0.07 0.05～0.09	662 707	47	0.26	13	

以聚双马来酰亚胺为黏结剂，固体润滑剂为氟化石墨+MoS_2 及氟化石墨+石墨，分别制成的IF-1及IF-2干膜，其使用温度可达300℃，蒸发率低，且有耐辐射能力。IF干膜已成功用于航天工业机械的防冷焊和润滑。

以改性聚酰亚胺树脂为黏结剂，在固体润滑剂 MoS_2 中添加 Sb_2O_3，在300℃下固化2 h所制备的干膜称为PI干膜。其组成（质量）为：聚酰亚胺∶MoS_2∶Sb_2O_3 = 1∶3∶1。可用于-178～300℃温度范围及真空条件下，其磨损寿命为270 m/μm。

用环氧树脂来改性聚双马来酰亚胺使聚合物的综合性能进一步提高，以其作为黏结剂，MoS_2 作润滑剂，二甲苯和间甲酚为溶剂，喷涂后在200℃下固化3 h形成的干膜称为DMI-2干膜。它比以聚双马来酰亚胺为黏结剂的DMI-1干膜（润滑剂、溶剂和制备过程均与前者相同，仅改在240℃下固化3 h）的摩擦学性能有进一步提高。在高真空下测试，DMI-2干膜也表现出良好的摩擦学性能。

3）粉末喷涂黏结干膜 粉末喷涂聚合物基固体润滑黏结膜具有与悬浮液涂层膜相同的摩擦学性能，可以实现100%固体粉末的喷涂。膜厚100～300 μm，有较好的弹性和韧性。喷涂方法可采用流化床法、高压静电喷枪法、粉末电泳法、氧乙炔焰喷涂法等。用作黏结剂的聚合物有聚乙烯、

聚丙烯、聚丁烯、聚酰胺（尼龙）等热塑性树脂和环氧、酚醛、聚氨酯等热固性树脂。

以聚酰胺作黏结剂的粉末喷涂干膜，常根据基体工况要求再添加其他材料组成复合膜。如添加环氧树脂可提高干膜的黏结强度（尼龙 1010 添加环氧树脂后黏结强度由 10.6 MPa 提高到 64.1 MPa），添加 Al 粉或 Cu 粉可提高干膜的导热性和抗压强度，添加石英粉（或刚玉粉）可提高干膜的硬度、强度和耐热性能等。在应用中，如由尼龙粉 + 石英粉组成的干膜可用于发电机驱轴轴承；由尼龙粉 + MoS_2 粉 + Cu(Al)粉组成的干膜可用于滑动轴承、凸轮轴、纺织机械和车床主轴等；由尼龙粉 + MoS_2 粉（或 MoS_2 + 石墨）组成的干膜可用于机床导轨、滑动轴承、柴油机的起动活塞等；由尼龙粉 + 玻璃粉组成的干膜可用于发动机气缸套；由尼龙粉 + 环氧树脂粉等组成的干膜可用于水力机械中轮机和水泵的叶片和轴等；由尼龙 1010 粉（100 份） + MoS_2 粉（50 份）经常温冷喷涂或 180 ~ 200℃热喷涂所形成的干膜可用于齿轮箱、光杆和丝杆等。

由低压聚乙烯（90 份） + MoS_2 粉（10 份）经热喷涂（聚乙烯熔融后喷涂）所组成的干膜可用于车床的挂轮箱、溜板箱和尾座等；在耐热、耐多种酸碱和溶剂的氯化聚醚中，添加 MoS_2、石墨和 PTFE 等所组成的干膜可用于化工池槽内壁、输液管道和齿轮的耐磨涂层、铝质旋塞的密封涂料等。

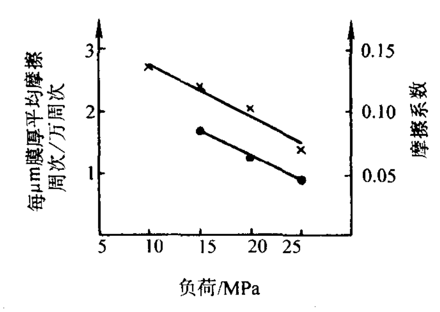
（2）无机黏结固体润滑膜

无机黏结固体润滑膜是以硅酸盐、磷酸盐、硼酸盐等无机盐以及陶瓷、金属等作为黏结剂的黏结型润滑材料。它虽然具有使用温度宽、耐辐射、真空出气率低、与液氧液氢的相容性好等优点，但因存在脆性大、耐负荷性差、摩擦学性能不如有机膜等不足，目前多数限于在特殊工况（如液氧液氢介质、特殊高温、忌有机蒸气污染的航天机械等）使用。

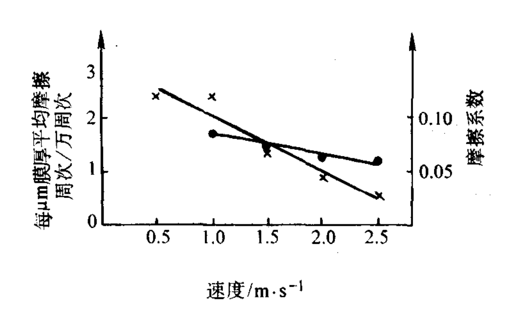
在硅酸盐黏结干膜中，以硅酸钾为黏结剂，MoS_2 和石墨为润滑剂，水作稀释剂的黏结干膜称为 SS－2 干膜。该膜可适于 －178 ~ 400℃温度范围内工作。在不锈钢上喷涂 40 ~ 50 μm 厚的这种干膜在 TimKen 试验机上，以负荷 315 N，速度 2.5 m/s 的条件作试验，测得其摩擦系数为 0.06 ~ 0.08，平均磨损寿命为 120 m/μm。在 Co^{60} 源的射线下累积辐照量达 6.8×10^{8} R（伦琴）后，7 次试验的平均磨损寿命达 100 m/μm。SS－2 干膜具有良好的贮存稳定性，可以满足液氧输送泵轴承的润滑要求。

以硅酸钾为黏结剂，MoS_2、石墨和银粉为润滑剂，水作稀释剂的粘结干膜称为 SS－3 干膜。该干膜的耐磨性优于 SS－2 干膜。在 SS－3 干膜基础上通过改进工艺制成的 SS－4 干膜在 TimKen 试验机上，以负荷 320 N，转速 1 000 r/min 的条件作试验，测得其摩擦系数为 0.09 ~ 0.016，平均磨损寿命为 206 ~ 417 m/μm（膜厚 20 ~ 50 μm，室温）。在环－块试验机上的测定表明，SS－4 干膜的摩擦系数随负荷和速度的增加而减小，磨损寿命随负荷和速度增加而降低。在 CZM 型真空试验机上对 10 ~ 20 μm 的 SS－4 干膜进行摩擦学性能测定（真空度 133.322×10^{-6} Pa，负荷 15 MPa，滑动速度 1.0 m/s，栓、盘材料均为不锈钢），结果见图 15.3-49。可见，SS－4 干膜在真空条件下的摩擦系数随负荷和速度的增加而减小，磨损寿命随负荷和速度的增加而降低。由于薄的 SS－4 干膜的耐磨性较好，所以可以用在滚动轴承和精度要求较高的相对运动部件上。

以磷酸盐为黏结剂，石墨、氟化石墨和 BN 为固体润滑剂，水为稀释剂的黏结干膜是为了在室温到 700℃的宽范围内使用而研制的。在 650 ~ 700℃的温度下，该干膜的摩擦系数很小，但耐磨性很差。将干膜喷剂进行表面活化处理后再进行喷涂可提高干膜的结构强度和耐磨性。



(a) 负荷对 SS－4 干膜摩擦学性能的影响



(b) 速度对 SS－4 干膜摩擦学性能的影响

图 15.3-49　真空条件下 SS－4 干膜的摩擦学性能

•—摩擦系数　×—耐磨性

对于黏结固体润滑干膜的润滑和失效机理的某些研究得出：一般黏结固体润滑干膜的磨损寿命受速度的影响比负荷的影响更敏感，即润滑膜在重负荷、低速度下的使用寿命长于在同样 *pv* 值下低负荷、高速度下的耐磨寿命；部分黏结固体润滑干膜的磨损过程主要是由于摩擦过程中所产生的小气泡的作用，气泡的形成、扩大和破裂是这部分润滑膜的主要失效过程；在摩擦对偶表上转移膜的形成及其性质是影响润滑膜摩擦学性能的重要因素之一，如在摩擦中能迅速在对偶面上形成与基材结合良好的均匀转移膜，则摩擦系数就低而稳定，耐磨寿命长。

黏结固体润滑干膜的应用范围如下：

1）在高低温条件下的应用　由于这类干膜在适用温度范围内无相的变化，且摩擦系数比较稳定，因而被广泛用于解决润滑油脂所无法解决的高低温机械的润滑和防粘问题。在从 －200℃下的极低温到接近 1 000℃的高温下都有可供使用的黏结固体润干膜。如各类发动机（包括火箭发动机）的高温滑动部件、远程炮炮膛、热加工模具、炼钢机械、耐高温烧蚀紧固件等；低温下的火箭氢氧发动机涡轮泵齿轮和超导设备的有关部件等。

2）在高负荷条件下的应用　由于含 MoS_2 和石墨等层状固体润滑剂的干膜，其耐负荷性超出极压性能好的润滑油脂的 10 倍以上，且长期静压后不会从摩擦面流失，因而可解决许多高负荷下的润滑难题。如鱼雷舵机涡轮涡杆组件、坦克支承传动系统、大型桥梁与立体高速公路支承台座、建筑减振支承移动系统等润滑，以及机床卡盘和金属冷热加工模具的润滑。

3）在真空机械中的应用　由于润滑油脂在真空中会急剧蒸发干燥而失效，因而可考虑选用黏结固体润滑涂层。含 MoS_2 的黏结固体润滑膜在其它条件相同的情况下，其在真空中的摩擦系数约为大气中的 1/3，耐磨寿命比大气中长几倍甚至几十倍，是用于真空机械的首选品种。例如，人造卫



星上的天线驱动系统、太阳电池帆板机构、星箭分离机构及卫星搭载机械等都使用了黏结固体润涂层技术。

4）在其他方面的应用　这类干膜还具有耐蚀、防污、减振和降噪的作用。某些黏结固体润滑干膜的耐蚀性能甚至与某些耐蚀涂料相当；纺织机械、复印机、印刷机等设备采用固体润滑干膜解决了污染问题，使产品质量明显提高；汽车等车辆采用黏结固体润涂层能明显降低振动和噪声；钟表和电子仪表传动机构、照相机快门机构、计算机磁盘和电子音像设备磁带驱动机构等采用黏结固体润滑涂层使其反应灵敏，精度得到大幅度提高。此外，这类干膜还可以作为动密封材料、非金属材料的润滑材料以及辐射环境和水介质环境等润滑材料。

编写：徐滨士（装甲兵工程学院）
朱绍华（装甲兵工程学院）



第4章　表面工程技术经济分析

技术经济学（或工程经济学）是把技术与经济有机结合为一体的交叉性学科。它是研究为达到某一预定目的可能采取的各种技术方案、技术政策、技术规划、技术措施等的经济效果，通过计算、分析、比较和评价寻找具有最佳经济效果的技术方案。

由于表面工程技术包含很多技术门类和工种，因而从事表面工程技术运营活动的企业或部门的存在形式各种各样。有的是可进行多种表面工程施工的综合性企业（或加工、处理、服务厂或中心），有的是专业性企业（如电镀厂、真空镀膜设备厂、喷涂材料厂等），但更多的是以单一的车间或工种作为企业的一个组成部分，在有关科研院所和院校中也有不少从事表面工程工作的部门。随着表面技术的种类不同，配置的设备更是类别各异。其中，三束、真空镀膜和真空表面热处理等设备一般价值较高，胶粘、氧乙炔焰手工喷涂、电刷镀等设备一般价值较低。从产品的形式来看，除生产与表面工程技术有关的设备、材料是作为独立产品出售外，多数是作为产品制造、工程施工中的一部分（工序或工序组、子项目、分项工程），以对零件（构件）表面涂覆、改性、处理等手段来提高产品（工程）的质量、性能和附加值。如机器零件的表面热处理和镀膜、桥梁和船舶建造中的防腐施工、建筑物和构筑物的刷油、涂漆等。

尽管表面工程技术的运营有其特殊性，但作为工程技术领域的一部分，在企业（部门）的筹建、设备的购置和运行、产品生产（施工、服务）等项目的运筹和决策中，同样具有工程技术活动的共性，也应做到技术和经济的有机结合，力求获得最佳的经济效益。

有关表面工程的技术经济分析问题，目前尚缺少系统的论述。本章仅对技术经济中的几个共性问题加以介绍，供在进行有关表面工程技术项目的决策中参考。

1　设备的磨损及其补偿

机器设备在使用或闲置过程中，由于力或自然力的作用，其零部件会发生磨损。这里的“磨损”是广义的，它包括因摩擦等产生的磨损，以及腐蚀、老化、陈旧、贬值等情况。设备的磨损有两种形式，即有形磨损和无形磨损。

1.1　设备的有形磨损

设备在使用或闲置过程中发生的实体磨损或损失。称为有形磨损或物质磨损。有形磨损又可分为两种类型。

1）使用磨损　运转中的机器设备在力的作用下，零部件会发生摩擦、振动和疲劳等现象，导致其实体产生磨损。这种磨损叫第一种有形磨损。它通常表现为零部件原始尺寸改变，公差配合性质改变，精度降低，功能衰退和能耗增加等。

2）自然磨损　由于受到种种自然力的作用造成设备的有形磨损，叫做第二种有形磨损。它与生产过程的作用无关，设备在闲置和封存时同样产生这种磨损。这种磨损表现为设备发生腐蚀、生锈、老化、变质等现象，严重时会丧失精度和工作能力。

有形磨损的技术后果是设备的生产能力下降，使用价值降低，甚至完全丧失使用价值。

有形磨损的经济后果是设备原始价值的降低，甚至完全丧失经济价值。

科技进步对设备的有形磨损是有影响的，如耐用材料的出现、零部件加工精度的提高、高新表面强化技术的采用、结构可靠性的增大，以及先进维修制度的实施等，都会减缓设备的有形磨损。但高效的生产技术、自动化管理系统、数控技术等应用，会大大减少设备的辅助时间、加大机动时间。此外，技术的进步又常与高的速度、压力、载荷和温度相联系，这些又都会使设备的有形磨损加剧。

1.2　设备的无形磨损

无形磨损是指设备实体形态上看不见的磨损，也称精神磨损。无形磨损也有两种情况。

1）第一种无形磨损，也称经济性无形磨损，它是由于制造企业技术、工艺和管理水平的提高，生产相同设备所需的社会必要劳动耗费减少，因而使原有设备的价值相应贬值。

2）第二种无形磨损，也称技术性无形磨损，它是由于科学技术的发展而出现技术先进、性能更好、效率更高、耗费原材料和能源更少的新型设备，使原有设备显得陈旧落后而贬值。

在第一种无形磨损情况下，虽然使现有设备有部分贬值的经济后果，但是设备本身的技术特性和功能不受影响，设备的使用价值并未降低。因此，不会产生提前更换现有设备的问题。不过由于设备本身价值的降低，有可能出现修理费用高于设备本身价值的情况，以至从修理角度分析，影响到设备的使用期限。

在第二种无形磨损情况下，它不仅使原有设备产生价值贬值的经济后果，而且还会造成原有设备使用价值局部或全部丧失的技术后果。尽管原有设备还能正常工作，甚至还很“年轻”，但它的生产能力已低于社会平均水平，使单位产品成本将高于社会平均成本。

1.3　设备磨损的度量

1）有形磨损的度量　正确地度量有形磨损的程度是合理评价机器设备使用的经济性的基础之一。设备的有形磨损程度直接决定于其零件的磨损情况。

若零件的磨损是由摩擦造成的，可用下式来计算：

$$\alpha_i = \frac{\delta_{pi}}{\delta_{mi}} \tag{15.4-1}$$

式中，α_i 为设备中 i 零件的磨损程度；δ_{pi} 为 i 零件的实际磨损量；δ_{mi} 为 i 零件最大允许磨损量。

若零件的磨损是因为零件疲劳造成的，其有形磨损程度则决定于：

$$\alpha_i = \frac{T_{pi}}{T_{mi}} \tag{15.4-2}$$

式中，T_{pi} 为 i 零件的实际服务期；T_{mi} 为 i 零件的疲劳损坏周期。

借用经济指标的度量方法，可在计算零件磨损程度 α_i 的基础上确定整机的平均磨损程度：

$$\alpha_p = \frac{\sum_{i=1}^{n}\alpha_i K_i}{\sum_{i=1}^{n} K_i} \tag{15.4-3}$$

式中，α_p 为设备有形磨损程度；K_i 为 i 零件的价值；n 为



磨损零件总数。

对于没有大修过的设备，其有形磨损程度还可以利用设备已使用年限 T_m 与按有形磨损规定的服务期限 T_s 之比表示

$$\alpha_p = \frac{T_m}{T_s} \tag{15.4-4}$$

对于不同设备，其有形磨损的损失量不尽相同。为了使度量指标有一致性，通常可用经济度量指标估价设备的有形磨损：

$$\alpha_p = \frac{R}{K_1} \tag{15.4-5}$$

式中，R 为修复全部磨损零部件的修理费用；K_1 为在确定设备磨损程度时，该设备的再生产价值。

2）无形磨损的度量　在实际生产中，通常用价值损失来度量设备的无形磨损程度，其表达式为

$$\alpha_1 = \frac{K_0 - K_1}{K_0} = 1 - \frac{K_1}{K_0} \tag{15.4-6}$$

式中，α_1 为设备无形磨损程度；K_0 为设备的原始价值；K_1 为考虑到第一、第二种无形磨损时，设备的再生产价值。

在计算无形磨损 α_1 时，K_1 必须反映两种无形磨损对现有设备贬值的影响。这时 K_1 可用以下公式表示：

$$K_1 = K_n\left(\frac{q_o}{q_n}\right)^{\gamma}\left(\frac{c_n}{c_o}\right)^{\beta} \tag{15.4-7}$$

式中，K_n 为新设备的价值；q_o、q_n 为相应的旧设备、新设备的年生产率；c_o、c_n 为使用相应的旧设备、新设备时的单位产品耗费（即单位产品使用成本）；γ、β 分别为生产率提高和成本降低指数（$0<\gamma<1$，$0<\beta<1$）。

3）设备综合磨损的度量　设备综合磨损程度 α 可用下式计算：

$$\alpha = 1 - (1-\alpha_p)(1-\alpha_1) \tag{15.4-8}$$

在上式中，$(1-\alpha_p)$ 和 $(1-\alpha_1)$ 分别为设备有形磨损后和无形磨损后的残余价值（用原始价值的比率表示），$(1-\alpha_p)(1-\alpha_1)$ 则为两种磨损同时发生的残余价值。

任何时候，设备发生综合磨损后的净值（残余价值）K 为：

$$K = (1-\alpha)K_0 = [1 - 1 + (1-\alpha_p)(1-\alpha_1)]K_0$$
$$= \left(1 - \frac{R}{K_1}\right)\left(1 - \frac{K_0 - K_1}{K_0}\right)K_0 = K_1 - R \tag{15.4-9}$$

从公式看出，K 值等于设备再生产的价值减去修理费用。

1.4　设备磨损的补偿

实际上设备在其全部使用期内，同时遭受两种磨损，同时引起两种损失。正确地使用和良好地维护、保养只能减轻、延缓设备的有形磨损而不能消除有形磨损。为了保持设备处于良好的技术状态，保证正常运行，需要及时对设备的各种磨损进行相应的补偿。补偿的方式应视设备的磨损情况、技术状况和是否经济而定，基本形式是修理、改造和更新。根据设备的具体情况所采用的不同补偿方式如图 15.4-1 所示。

对可消除的有形磨损的补偿主要是修理，但有些设备为了改善性能或增加某些功能并提高可靠性时，可结合修理进行局部改造（改装），或通过再制造进行修复、改造和升级。

对不可消除的有形磨损，补偿方式主要是改造，对改造不经济或不宜改造的设备，可予以更新。

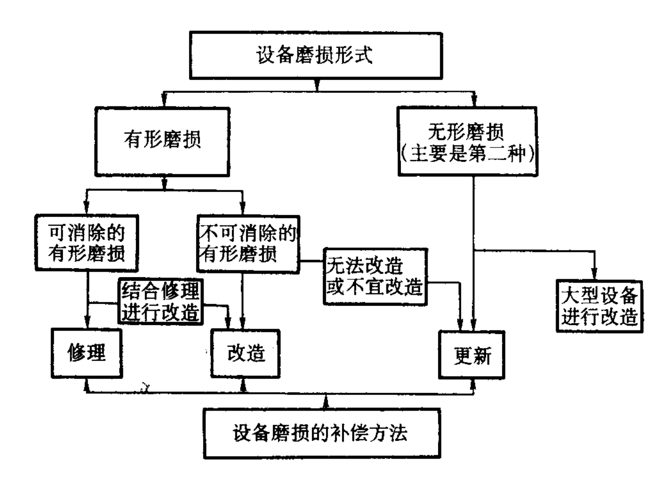


图 15.4-1　设备磨损形式及其补偿方式

无形磨损尤其是第二种磨损的补偿方式，主要是更新，但有些价格昂贵的大型设备，若基本结构仍能使用，可通过再制造采用高新技术对其进行改造升级。

如果能使设备的有形磨损期与无形磨损期相互接近，即当设备需要大修时正好出现效率更高的新设备，这时可考虑不对设备进行大修理，而更换新设备；假如设备已遭到严重有形磨损，而无形磨损期还没有到来，便需要对设备进行大修理或更换一台相似的设备；假如无形磨损期早于有形磨损期（在科学技术飞速发展的时期，常常是这样），是更换还是继续使用旧设备，这就要在经济上做全面考虑。

1.5　设备的寿命

设备寿命是从开始使用到不能使用以至报废所经历的时间。通过对设备两种磨损的分析可以看出，设备寿命可分为物质寿命、技术寿命和经济寿命。

设备的物质寿命又称自然寿命或称物理寿命，它主要受有形磨损的影响。正确地使用、维护和修理，可以延长其自然寿命。但在一般情况下，随着设备使用时间的延长，支出的维修费用日益增加，设备技术状况不断劣化，过分延长其物质寿命在经济上和技术上不一定是合理的。

设备的技术寿命是指从设备开始使用到因技术落后被淘汰所经历的时间，它受第二种无形磨损的影响。科学技术的发展，特别是微电子、计算机、信息、材料、生物等工程技术的发展加快了产品的更新换代，使设备的技术寿命趋于缩短。要延长设备的技术寿命，就必须用新技术加以改造。

设备的经济寿命又称价值寿命，是指从开始使用到创造最佳经济效益所经历的时间，或者说是从经济角度来选择的最佳使用年限，它受有形磨损和无形磨损的共同影响。经济寿命期满后，如不进行改造或更新，就会影响产品的质量和成本，影响企业的经济效益。

上述三种寿命的长短一般并不一致，在科技高速发展时期，技术、经济寿命常大大短于物质寿命。过去，我国大多数企业是根据物质寿命来考虑设备更新的，大修理也多是原样修复，不重视设备改造。这种做法造成技术装备落后，不适应企业的发展。应以设备的经济寿命为准，综合考虑物质寿命、技术寿命和其他因素，对设备的修理、改造、更新作出决策。

1.6　表面工程和再制造工程对补偿设备磨损的作用

表面工程是应用各种表面涂敷技术和表面改性技术来提高产品质量的工程，也是针对设备零件表面失效的形式、特征和机理综合运用各种表面技术对其进行防护的工程。设备

物质上的有形磨损和技术上的无形磨损均可通过表面工程技术得到补偿。由于设备的有形磨损主要发生在零件表面，因而表面工程技术的开发和应用水平，直接决定着设备（产品）的有形磨损的速率和设备的物质寿命。

在设备的设计、制造阶段，通过对表面工程技术的合理运用，可赋予零件表面要求的服役性能。如应用各种表面热处理、表面化学热处理，可使设备的运转表面获得所需的摩擦学性能和使用寿命；各种镀层、改性层的应用可使设备（材料）表面具备在不同腐蚀介质中的所需的耐蚀性能和使用寿命。正是富锌环氧、煤焦油环氧等涂装层，及喷锌＋封闭＋涂装等复合涂层对钢结构的保护，使其在海水中获得了20年以上的耐蚀寿命；正是氧化铝、氧化锆等热障涂层的采用，适应了火箭发动机和航空发动机的工作要求；也正是薄膜技术与材料的发展，推动着电子、微电子器件、及计算机和家用电器等产品性能和寿命不断提高。

在设备的服役阶段，各种表面润滑剂、添加剂、自润滑固体润滑材料、摩擦化学自修复材料等应用，有效地减缓了设备的实体磨损；在设备的闲置或封存阶段，各种表面防腐膜层及封存材料与技术的应用，减缓了设备在自然力作用下的有形磨损。

在设备修理、改造时，零件的修复和表面强化主要使用的是各种实用表面技术。应用各种表面新技术不仅能修复零件的磨损表面，使废旧设备起死回生，而且可以改善零件的表面性能，节省材料、能源和资金，从而提高了设备的可靠性、经济性、环境属性和使用寿命。表面技术在这方面产生的效益是巨大的。例如，唐山水泥机械厂由国外进口的6.3 m双柱龙门立式车床严重损坏，采用电刷镀技术修复了27个导轨表面，精度全面恢复，使这部价格昂贵的巨型机床由长期废置转入生产运行；葛洲坝一部挖泥船发动机曲轴轴颈磨损，采用电弧喷涂技术及时修复，所用费用仅为新品价格的3.5%；坦克的一些零件采用等离子喷涂修复，其耐磨性比新品提高1.4～8.3倍，而修理成本只有零件价格的1/8；海军的一种现役潜艇，采用电弧喷涂技术使其钢板的耐蚀寿命由4～5年延长到15年以上，费用仅为涂漆和换板维修费用的20%；空军的一种现役飞机采用挤压强化技术提高其疲劳寿命，整机自然寿命提高一倍，延长了装备的服役期限。

在设备报废时，其资源化处理有再利用、再制造、再循环和环保处理等方式。其中，再制造是资源化处理的高级形式。

再制造工程是以设备（产品）全寿命周期理论为指导，以优质、高效、节能、节材、环保为目标，以先进技术和产业化为手段，来修复、改造废旧产品的一系列技术措施或工程活动的总称。简言之，再制造是废旧产品高科技维修的产业化。对废旧设备零件进行再制造，所消耗的材料一般只是零件质量的百分之一到几十分之一，工时费用只是零件价格的5%～10%，但却使零件的性能达到了甚至超过新品。与把零件回炉成原材料相比，大大节约了能源、资源并保护了环境。再制造最大化地保留了原产品各零件生产中加入的附加值，其资源环境与经济效益显著。再制造工程包括以下的内容：

再制造加工——主要针对达到物质寿命和经济寿命而报废的设备（产品），在失效分析和剩余寿命评估的基础上，把有废旧零部件作为再制造毛坯，采用先进表面技术、复合表面技术和其他加工技术，使其迅速恢复或超过新品技术性能和应用价值的工艺过程。

过时产品的性能升级——主要指针对已达到技术寿命或经济寿命的设备，通过技术改造、更新，特别是通过使用新材料、新技术、新工艺等，改善产品的技术性能的技术提升。

在设备零件的再制造加工和性能提升中，各种表面工程技术是其应用的主要手段。

绿色再制造工程已成为发展最快的一种新的研究领域和新兴产业。美国1996年的再制造业的年销售额超过530亿美元（其中汽车零部件再制造达360亿美元），计划2005年达到1 000亿美元。我国的再制造工程虽处于起步阶段，现已列为我国循环经济的重要组成部分，它的发展前景广阔。

2 技术经济的基本原理

2.1 技术经济分析的基本要素

（1）经济效益的概念

经济效益是指经济活动中所取得的使用价值或经济成果与获得该使用价值或经济成果所消耗的劳动的比较，或者说经济效益是经济活动中产出与投入的比较。其通常可表达为：经济效益＝使用价值/劳动消耗，或者，经济效益＝使用价值－劳动消耗。前者称为相对经济效益，后者称为绝对经济效益。

在进行技术方案的经济效益评价时，应遵循技术、经济与政策相结合，宏观经济效益与微观经济效益相结合，短期经济效益与长期经济效益相结合，定性分析与定量分析相结合等原则。

（2）技术经济指标体系

1）财务评价技术经济指标体系　这些指标可分为：

劳动成果指标：包括数量指标（如企业总产值、净产值）、质量指标（如产品性能、寿命、可靠性、安全性）、品种指标、时间指标；

劳动效益指标：包括劳动消耗指标（如劳动生产率指标、全员劳动生产率、原材料消耗率、燃料和动力消耗、单位产品折旧）、劳动占用经济效益指标（如厂房和设备等固定资产占用和原材料贮备、在制品等流动资金的占用量）。

综合经济效益指标：包括利润率、投资收益率等。

2）国民经济评价指标体系　包括人均国民收入、社会劳动生产率、社会积累效果、国民收入物质消耗率、能源利用效果、资金利税率、流动资金占用率、固定资产交付使用率等。

（3）投资的概念

投资是指人们在社会经济活动中，为满足预定的生产、经营目的而预先支出的资源（资金、技术、人力等）。建设项目总投资是指建成一个工厂或生产装置、投入生产并连续运行所需的全部资金。建设项目总投资组成如图15.4-2所示。

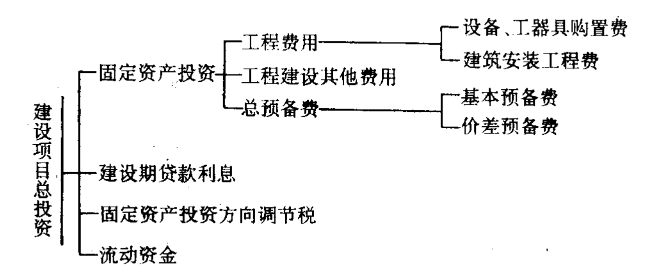


图15.4-2　建设项目总投资构成

固定资产投资费用的估算是技术经济分析或评价的基础资料之一。其计算方法有单位生产能力估算法、装置能力指数法、费用系数法及编制概算法等。

流动资金是项目总投资的重要组成部分，其构成如图15.4-3所示。



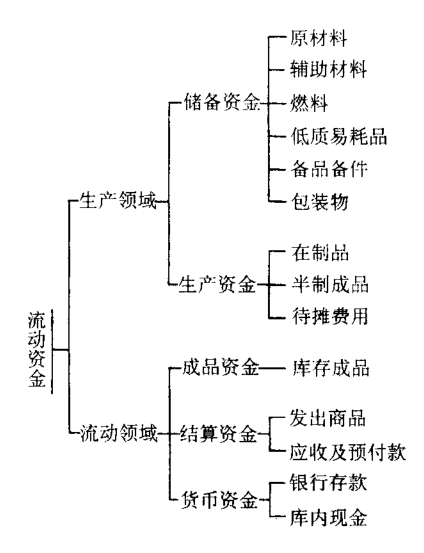


图 15.4-3　流动资金构成

(4) 设备的折旧

设备的有形磨损和无形磨损造成使用价值和价值的损耗。与原材料、燃料的消耗一样，这种损耗的价值以某种形式转移到产品中去，构成产品的成本。在产品销售后，将分次逐渐转移到产品中去的价值收回称为折旧。设备折旧的资金称为折旧资金，主要用于设备的更新以及作为社会补偿基金。

在生产过程中，为保证设备的正常运转，还要对其进行维护保养和修理，即除了设备磨损的价值损耗外，还有额外的耗费。将转移到产品中去的额外耗费从产品价值中收回，称为大修理折旧。

设备折旧涉及到产品的成本及设备的更新速度。其计算方法有直线折旧法、年数总和法等多种。

1) 直线折旧法　它是在设备的使用年限内平均分摊设备的价值，其计算公式为

$$D=\frac{P-L}{n} \tag{15.4-10}$$

式中，D 为设备年折旧额；P 为设备原值；L 为设备残值；n 为设备折旧年限。

设备的折旧率 r 为

$$r=\frac{D}{P}=\frac{P-L}{nP} \tag{15.4-11}$$

2) 年数总和法　又称递减折旧法，它是根据折旧总额乘以递减分数来确定折旧额的。其第 t 年的折旧额 D_t 和折旧率 r_t 分别为：

$$D_t=\frac{n+1-t}{0.5(n+1)n}(P-L) \tag{15.4-12}$$

$$r_t=\frac{n+1-t}{0.5(n+1)n} \tag{15.4-13}$$

上式分母$0.5(n+1)n$ 为使用期的各年数总和。显然，r_t 随使用年数的增加而递减。

(5) 成本和费用

1) 成本和费用的概念　产品成本费用是在产品的生产和销售过程中所消耗的活劳动和物化劳动的货币表现。产品成本费用的高低反映了投资方案的技术水平，也基本决定了企业利润的多少。目前计算总成本费用有制造成本法和要素成本法。

制造成本法核算的产品成本称为制造成本或生产成本。它是指在生产经营过程中为生产产品或提供劳务等实际消耗的直接材料、直接工资、其他直接支出以及制造费用等费用之和。

费用是指项目在生产经营活动中除生产成本以外的其他支出，包括管理费用、财务费用和销售费用等，这些也统称为期间费用。在我国的财务管理中，期间费用不计入产品成本，直接从当期收入中扣除。

总成本费用是指在一定时期（一年）为生产和销售产品而支出的全部成本和费用，即总成本费用 = 制造成本 + 管理费用 + 财务费用 + 销售费用。

经营成本是指项目的总成本费用扣除固定资产折旧费、摊销费用、贷款利息以后的成本费用。即经营成本 = 总成本费用 − 折旧费 − 摊销费 − 贷款利息。

产品成本费用根据其与产量变化的关系，可分为固定成本和可变成本。固定成本是指在一定生产规模范围内，总成本费用中不随产品产销量的增减而变化的那部分成本费用。可变成本是指产品成本费用中随产品产销量变化而变动的成本费用。图 15.4-4 给出了两种总成本费用、经营成本、固定成本及可变成本的构成。

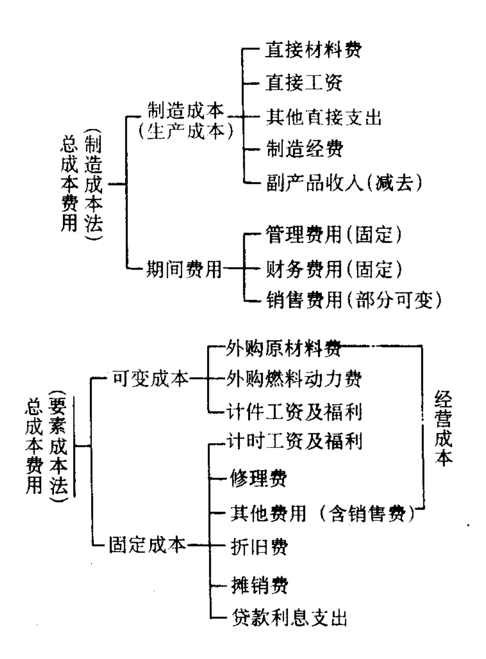


图 15.4-4　两种总成本费用、经营成本、固定成本及可变成本的构成

2) 成本、费用的估算

① 直接材料费

a) 原材料费。原材料费可按下式计算

$$C_M=\sum_i^n Q_iP_i \tag{15.4-14}$$

式中，C_M 为原材料总费用；Q_i 为第 i 种原材料消耗定额；P_i 为第 i 种原材料单价；n 为原材料种类数。

对于外购原材料：原材料价格 = 出厂价 + 运输费 + 拆卸费 + 运输损耗 + 库耗

对于直接进口原材料：原材料价格 = 到岸价格 + 关税 + 产品税 + 国内运杂费

b) 燃料动力费。计算公式为

$$C_P=\sum_i^n Q_iP_i \tag{15.4-15}$$

式中，C_P 为燃料及动力费；Q_i 为第 i 种燃料及动力的消耗定额；P_i 为第 i 种燃料及动力的单价；n 为燃料及动力的种类数。

② 直接工资。包括直接从事生产人员的工资、津贴及奖金等附加费，其计算为：

$$C_W = \frac{C}{Q}N \tag{15.4-16}$$

式中，C_W 为生产工人工资及附加费；C 为生产工人年平均工资及附加费；Q 为产品年产量；N 为工人定员。

③ 其他直接支出费用。如福利费等。其他直接支出费用 C_F 可按直接工资的规定比例提取，如 $C_F = C_W \times 14\%$。

④ 制造费用。由基本折旧费、维修费和其他费用构成。折旧费按有关方法如直线折旧法计算；维修费按固定资产原值比率（如 4%）提取；或按基本折旧额的比率（如 50%）提取；其他费用也可按基本折旧额的一定比率计取。制造费用也可按上述四项费用总额的一定比例（如 15% ~ 20%）计取。

⑤ 副产品收入。如有副产品收入应在主产品成本中扣除。

⑥ 管理费。与企业组织管理形式和水平有关。可按制造费用的一定比例估算。

⑦ 财务费。主要是贷款利息。

⑧ 销售费。可按销售收入的一定比例计算。

总成本费用即为上述八项之费用和。按要素成本法，总成本费用为：

总成本费用 = 外购原材料费 + 外购燃料动力费 + 工资及福利费 + 修理费 + 折旧费 + 摊销费 + 利息支出及汇总损失等 + 其他费用。式中其他费用可按工资及福利费的 2 ~ 3 倍估算。如有副产品净收入应在式中扣除。

(6) 销售收入、税金和利润

年销售收入或年产值是衡量生产成果的一项重要指标。销售收入是产品作为商品售出后所得的收入；销售收入 = 产品单价 × 销售量。

在经济评价中，销售收入是根据项目设计的生成能力和估算的市场价格计算的。

税金是国家依据税法向企业或个人征收的财政资金。企业无论是盈利或亏损都应照章纳税。与项目的技术经济评价有关的税种有增值税、城市维护建设税、教育费附加、资源税和所得税等。

利润是反映项目经济效益状况的最直接、最重要的一项综合指标，有毛利润（毛利润 = 销售收入 - 总成本费用）、税前利润（销售利润）、税后利润（净利润）等多种形式。

销售收入、成本、利润与税金的关系如图 15.4-5 所示。

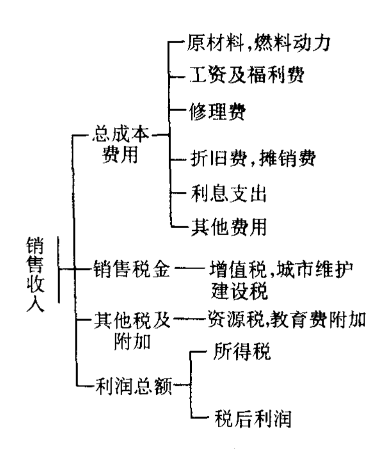


图 15.4-5　销售收入、成本、利润与税金的相互关系

(7) 工程定额及其计算

工程定额的种类虽然很多，但无论何种定额都包含人工、材料、机械三个生产要素。按不同的分类方法，常用的定额有：

按生产要素分：劳动定额、材料消耗定额、机械使用定额。

按测定对象和用途分：工序定额、施工定额、预算定额。

按执行范围分：全国统一定额、地方统一定额、企业定额、临时定额。

其中，施工定额是施工企业内部编制预算定额和进行经济核算的依据；预算定额是编制设计预算和工程预决算的依据，广泛用于编制施工准备计划、工程材料预算，确定工程价款及考核企业内部各类经济指标等。

1) 劳动定额　也称工时定额或人工定额，是指在合理的劳动组合条件下，工人以社会平均熟练程度和劳动强度生产单位合格产品所需的时间，或在单位时间内生产合格产品的数量。其表现形式有时间定额和产量定额。时间定额以工日（工时）为单位，每一工日按 8 h 计算。计算式为：单位产品时间定额 = 1 ÷ 每工日（工时）产量；产量定额的计算式为：每工日产量 = 1 ÷ 单位产品时间定额。产量单位通常以自然单位或物理单位表示，如平方米、公斤、台、件等。时间定额与产量定额互为倒数。

2) 材料消耗定额　是指在合理的施工条件下，生产质量合格的单位产品所必须消耗的主要材料、辅助材料和其他材料的数量。主要材料净消耗量大都可以从设计图样等得出，而损耗量多用损耗率表示：损耗率 = 损耗量 ÷ 消耗量（或净耗量）× 100%。材料消耗量 = 净耗量 ×（1 + 损耗率）。

3) 机械台班（台时）使用定额　是指在合理人机组合条件下，由熟练技术工人或工人小组操纵机械时，完成单位合格产品（或某项工程）所必须的机械工作时间，或单位时间内生产合格产品的数量。可分为单位产品时间定额和台班产量定额。单位产品时间定额 = 小组成员日工数（工时数）的总和 ÷ 台班（台时）产量；台班（台时）产量定额 = 小组成员日工数（工时数）的总和 ÷ 单位产品时间定额。

4) 预算定额　是由国家或各地区主管部门颁发和施行的法定性经济定额。应按商品生产过程中所消耗的社会必要劳动时间量来确定预算定额水平。

根据工程预算定额规定的人工、材料、施工机械台班的消耗数量，按所在地的工资标准、材料价格和机械台班费用计算出工程的单位价格，形成定额基价。由定额基价可进一步计算出工程的人工费、材料费和机械费的金额。

在进行表面涂敷、处理施工估算时，有些行业中已颁布的有关定额和标准应作为依据。如对于某些工程中的刷油、防腐蚀施工，可参考建设部 1992 年颁发的《刷油、绝热、防腐蚀工程预算定额》。该定额的总说明中，综合说明了定额的编制原则、适用范围，人工、材料和施工机械的定额计算计价标准，工程量计算规则等。如其中规定，金属结构件（不分形式、大小）的面积按 5.8 m²/100 kg 计算；脚手架搭拆费：刷油按人工费的 12%，防腐按人工费的 15% 计取；在有害身体健康环境中施工的降效增加费按人工费的 10% 计取等。该定额分 16 章，分别说明本章定额预算的适用范围、人工费或工程量计算原则、应扣除和不扣除部分、各项调整系数等。预算定额项目表是工程预算定额的主体部分，包括项目名称、定额编号、工作内容、基价（包括人工费、材料费和机械费），以及定额人工、材料、机械台班用量。各项费用的计算程序，各地区和有关部门都有统一规定。对于防腐施工，化学工业部也编制了《工业建筑防腐工程预算定额》。

对有关表面工程项目的产品成本估算，随着产品形式的



不同而具有多样性。如产品为表面处理设备应计算单台（套）设备的成本，产品为表面技术所用的材料应计算其每公斤或每吨的成本。而对进行零件、型材、建筑（构筑）物的表面涂敷、处理等施工，则应计算在一定条件下处理的单位面积（如 dm^2、m^2）成本、单位质量（如每公斤或每吨零件、金属结构物）折算成本、设备台时（炉时）、台班以及处理的工时、工日等成本。

对于应用面广、使用量大的传统表面技术，其施工定额等有关产品成本和工程预算、价款的资料一般较为丰富。而对于某些新技术、新工艺，如缺乏以上参考资料，可参考同类施工，或按实际消耗的直接材料、直接工资、其他直接支出以及制造费用等估算其工程预算（或生产成本）。如电刷镀施工的单位镀层厚度和单位面积的生产成本，可由镀液消耗费、镀笔及包套消耗费、电费、电源及机具折旧与维修费、人工费等部分组成。其中镀液费往往占有较大比例。不同镀层材料的镀液费差别较大，如金镀液的价格约为快速镍镀液价格的 200 多倍。

表面技术广泛用于设备修理中的零件修复和表面强化，设备修理的费用多利用设备修理复杂系数定出维修工作的各项定额并进行估算。设备修理复杂系数是表示设备修理复杂程度的基本单位，它由设备的结构特点、工艺特点和尺寸大小等因素所决定。设备修理复杂系数主要用于制定修理工作劳动量定额、材料消耗定额、值班维护定额等不同定额，利用这些定额再乘以企业的单位价格（如一个工时多少钱），可以推算出各项维修的费用。设备修理复杂系数可用计算法和比较法求得。也可用整台设备与标准的同类设备相比较而确定。对于金属切削机床通常以 C620-1 型顶尖距 750 mm 普通车床为标准，它的设备修理复杂系数定为 10。对大部分标准设备和装置现已确定了修理复杂系数，并载入有关手册中。

2.2 可比原则

为了达到某一表面工程项目的经济目的，可采用不同的技术方案，在对这些可能的技术方案进行技术经济分析时，一方面需要分析这些方案各自的经济效益，另一方面也要分析它们之间的相对经济效益。通过比较和分析，才能确定最佳的技术方案。经济技术的可比性原则主要包括满足需要的可比性、消耗费用的可比性、价格的可比性和时间的可比性。

1）满足需要可比　任何表面工程技术方案的制定和实施都是为了满足某种需要，如投资建立某种表面工程企业、部门或生产装置（设备或设施）用以生产表面涂敷（处理）设备、材料或进行表面技术施工服务，生产施工中为了改善零件表面的某种或某些性能，为了对表面进行防护，为了美化装饰产品表面等。为达到同一目的或需要，常有多种途径和方法。技术方案不同，其各自的投入、产出即经济效益不同，因而需要对它们进行比较、评价，进而选优。满足需要的可比性应在功能、质量、产量（效率）等方面可比。

如对海洋大气环境中钢结构的防护可用涂装（各种底漆、中间漆及面漆的组合），电弧喷涂锌、铝及其合金，电镀镉、锌镍合金，或电弧喷涂锌、铝加涂装等复合工艺进行涂敷施工。在防护功能基本相同的前提下，应进一步比较防护层的防护寿命以及覆层成分、外观等质量指标。防护寿命又是与覆层成分、层数、厚度、致密性等密切相关的，为达到要求的防护寿命，应设计好这些参数，而这些参数又影响到施工效率（产量）和成本。对施工效率的比较，可比较在一定厚度下单位面积覆层的施工时间。涂装、喷涂与电镀的施工效率差别较大，对效率低的方案可设想增加施工工位和相应施工设备，并由此折算相同产量对应的投资总额。电镀方案还要考虑镀槽是否装得下被镀工件，过大的工件不宜在槽中施镀，应改用其他方法。

2）消耗费用可比　在比较各技术方案的消耗费用时必须考虑相关费用。考虑相关费用就是要从总体出发，计算和比较因实施各技术方案而引起的生产相关环节或部门增加或减少的费用。如计算电镀生产方案费用时，应考虑设置化学分析部门及必要时的电网改造费用，以及治理废水、废气对环境的污染而增加的费用。

各种费用的计算必须采取统一的方法。即各方案费用构成项目的范围应当一致，费用的计算方法也应一致。

3）价格可比　在计算各技术方案的投入费用和产出效益时，不可避免地涉及价格。价格可比就是要求采用合理、一致的价格。价格合理是指价格能够真实地反映产品的价值、有关产品的比价合理。由于价格体系的不够完善，存在着价格不合理的现象。为避免其对经济效益分析的影响，需要对价格进行修正。

可按以下基本方法确定合理价格。

合理价格 = 单位产品社会必要成本 + 单位产品合理盈利

上式中单位产品社会必要成本包括单位产品中合理的劳动者为自己创造的价值，如工资及附加工资，也包括单位产品中合理的生产资料转移价值。

对涉及产品进出口或利用外资、引进技术的项目的投入品或产出品的价格，可采用国际贸易价格进行方案的分析和评价。

对一些投入品或产品比价不合理的方案，可不用现行市场价格，而采用各项相关费用之和来达到价格的可比性，称为折算费用。采用折算费用能合理地分析和评价对比方案的经济效益。

由于技术进步、生产率提高等因素，价格会随时间而变化。在比较方案的经济效益时，应考虑不同时间价格的变化。如，近期方案相比时，应采用现行价格或近期价格；远期方案相比时，应采用预测的远期价格。在最佳的社会生产环境和充分发挥价值规律作用的条件下，供求达到均衡时的产品和资源的价格，称为最优计算价格，也叫经济价格和影子价格，宜采用这种价格计算项目或方案的效益、费用，并进行方案比较。方案经济评价对价格十分灵敏，采用不合理价格很可能导致放弃最优技术方案。

4）时间可比　时间可比要求经济寿命不同的方案进行比较时，应采用相同的计算期。此外，计算方案在不同时期发生的费用支出和收益不能简单地加合，而必须考虑时间因素的影响。

对经济寿命不同的技术方案的比较，可采用它们寿命周期的最小公倍数作为共同的计算期。如甲、乙两防腐方案，甲方案的防腐寿命为 5 年，乙方案为 10 年。在比较时，它们共同采用的计算期可用其最小公倍数 10 年。这就是设想甲方案重复施工一次，即以两个甲方案的费用支出和一个乙方案的费用支出相比较。

由于资金具有时间价值，各方案有关费用发生的时间、长短、数额不同，其经济效果就有所差别。必须在同时期基准上，考虑资金的复利后才能进行计算和比较。这将在下一节讨论。

2.3 资金的时间价值

（1）资金时间价值的概念

将一笔资金存入银行或作为投资成功地用于扩大再生产或商业循环周转，随着时间的推移将产生增值现象，这些增值就是资金的时间价值。资金时间价值最常见的表现形式，是借款或贷款利息和投资所得到的纯利润。

资金的时间价值来源于劳动者在社会生产中所创造的价

值。如果资金不与劳动者的劳动相结合，它就不可能增值。一笔货币作为贮藏手段保存起来，数年之后，仍为数量相等的货币。这种“呆滞”资金是不能增值的。这实际上是一种经济损失。因而，认识和树立资金时间价值的观念，注意对资金利用的动态分析，不仅能节约地使用资金，也能最合理而有效地利用资金，取得最好的经济效益。

资金的时间价值表明，一定数额的资金，在不同的时刻具有不同的价值，资金必须与时间结合，才能表示出其真正的意义。因此，进行技术经济分析时，看投资是否节约、运用是否合理，要对收益与支出费用进行时间价值计算，即换算成同一时刻上的价值，使它们具有可比性。

值得注意的是，资金的时间价值和通货膨胀引起的货币贬值不同。通货膨胀是指政府为了弥补财政赤字大量发行纸币，纸币的发行量超过商品流通中的实际需要量所引起货币贬值的现象。而资金的时间价值则是一个普遍的现象，只要商品生产存在，资金就具有时间价值。

由于复利计息法符合资金在社会再生产过程中发生增值现象的实际情况，在技术经济分析中一般采用按一定期限的复利计息的方法来衡量资金的时间价值。

例1 现值 $P=100$ 元资金在年利率 $i=10\%$ 的条件下，当计息期数 $n=1$、3、5 年时，求本利和的将来值 F。

解：采用复利计算法：

$n=1$ 年时，$F=P(1+i)=100(1+10\%)=110$(元)

$n=3$ 年时，$F=P(1+i)^3=100(1+10\%)^3=133.1$(元)

$n=5$ 年时，$F=P(1+i)^5=100(1+10\%)^5=161.1$(元)

资金等值是指在不同时刻的绝对值不等，而从资金的时间价值观点上认为价值相等的资金。本例中现值 100 元与 1 年后的 110 元、3 年后的 133.1 元和 5 年后的 161.1 元是等效值（或等值）的。

在技术方案的经济分析中，为了计算方案的经济效益，往往把方案的收入与耗费表示为现金的流入和流出。在某一时间点上，该方案（系统）实际支出的费用称为现金流出，实际收益称为现金流入。研究周期内资金的实际支出与收入称为现金流量。现金流入表示为“正”，现金流出表示为“-”。现金流入和流出的净差额称为净现金流量。在二维坐标图上，以现金流量为纵坐标、时间为横坐标所构成的图形，称为现金流量图。

项目寿命周期内的现金流量主要由固定资产投资及其贷款利息、流动资金投资、经营成本、销售收入、税金、新增固定资产投资与新增流动资金投资、回收固定资产净残值、回收流动资金等组成。

利用资金等效值概念，可把不同时间点的现金流量折算成某一时间点的现金流量，并保持其价值相等。把不同时间的资金收入和支出换算到同一时间，就可以满足时间可比的原则，便于对不同技术方案的经济情况进行比较和分析。

(2) 资金等效值的计算

在资金等效值计算中，把将来某一时间点的现金流量折算成现在时间点的等效值现金流量称为“折现”或“贴现”。一般把将来时间点的等效值现金流量经折现后的现金流量叫做“现值”，而把将来时间点与现值具有同等价值的现金流量称为“终值”或“将来值”。

资金等效值的计算是以复利计算公式为基础，并经常使用现金流量图作为辅助计算工具。等效值计算中的基准点一般选取计算期的起点，即最初存款、借款或投资的时间。资金等效值的计算，根据计算现值还是将来值，可分为以下几种类型。

1) 一次支付的现值和将来值

① 一次支付将来值公式

$$F=P(1+i)^n=P(F/P,i,n) \quad (15.4\text{-}17)$$

式中，F 为资金的将来值（或终值，即本利和）；P 为资金的现值；i 为利率；n 为计息期数。

式中的 $(1+i)^n$ 称为一次支付终值系数（或一次支付复利系数），可用符号（F/P，i，n）表示。在该类型符号中，“/”右边的 P，i，n 为已知条件，左边的 F 为所求的未知量，该系数可按不同利率和计息期数查表求得。

一次支付终值计算公式即求本利和的复利计算公式。它是等效值计算的基本公式，其他计算公式可以它为基础导出。

② 一次支付现值公式

$$P=F(1+i)^{-n}=F\times\frac{1}{(1+i)^n}=F(P/F,i,n) \quad (15.4\text{-}18)$$

式中的 $1/(1+i)^n$ 称为一次支付现值系数，或称折现（贴现）系数，可用符号（P/F，i，n）表示，亦可查表求得。利用（P/F，i，n）系数可以求出将来金额 F 的现值 P。

例2 某坦克购置费 200 万元，寿命周期 20 年，寿命周期费＝购置费＋使用维修费，各年使用维修费年底折算为 50 万元。设 $i=10\%$，求购置时（$t=0$）的寿命周期费。

解：使用维修费于年底一次性支付，使用 20 年的使用维修费折算到购置时的现值为

$50/(1+0.1)+50/(1+0.1)^2+50/(1+0.1)^3+\cdots+50/(1+0.1)^{20}=425.67$(万元)

所以购置时的寿命周期费为

$$200+425.67=625.67\text{（万元）}$$

本例的使用维修费约占寿命周期费的 70%。

2) 等额分付的现值和将来值

① 等额分付将来值公式。如果连续在若干期的期末支付等额的资金 A，在利率 i 的情况下，求 n 年末累积的资金。即已知 A，i，n，求 F（如图 15.4-6)。类似于储蓄中的零存整取。其计算为：

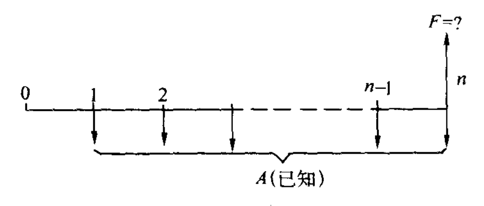


图 15.4-6 等额分付将来值计算现金流量图

$$F=A+A(1+i)+\cdots+A(1+i)^{n-2}+A(1+i)^{n-1}$$

以 $(1+i)$ 乘上式，得

$$F(1+i)=A(1+i)+A(1+i)^2+\cdots+A(1+i)^{n-1}+A(1+i)^n$$

减去前式，得

$$F(1+i)-F=A(1+i)^n-A$$

$$F=A\frac{(1+i)^n-1}{i}=A(F/A,i,n) \quad (15.4\text{-}19)$$

式中 $\frac{(1+i)^n-1}{i}$ 称为等额支付序列将来值系数（等额支付系列复利系数），可用（F/A，i，n）表示，可查表求得。

例3 某设备预计 5 年后需结合大修进行现代化改装，若每年末提取 5 万元作为改装基金，年利率 8%，问到时能有多少改装基金？

解：已知 $A=5$ 万元，$n=5$，$i=8\%$





$$F = A\frac{(1+i)^n - 1}{i} = 5\times\frac{(1+0.08)^5 - 1}{0.08} = 29.33$$

② 等额分付偿债基金公式。如计划在 n 年末需要资金 F，在利率为 i 时，从现在起，每年要存入多少资金 A？这种情况是等额分付将来值的逆运算，即

$$A = F\frac{i}{(1+i)^n - 1} = F(A/F, i, n) \qquad (15.4\text{-}20)$$

系数（A/F，i，n）可查表求得。

③ 等额分付资金回收公式。如以年利率 i 存入资金 P，在今后 n 年内把本利和在每年年末以等额资金 A 的方式取出，其现金流量图见图 15.4-7。

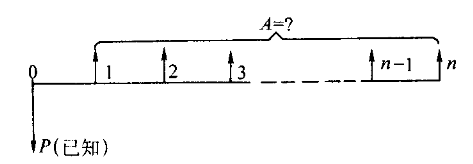


图 15.4-7 等额分付资金回收计算现金流量图

将 $F = P(1+i)^n$ 代入式（15.4-20）中，可得 A 值

$$A = P\frac{i(1+i)^n}{(1+i)^n - 1} = P(A/P, i, n) \qquad (15.4\text{-}21)$$

系数（A/P，i，n）可查表求得。

例 4 某企业拟建一套水循环再利用系统，需投资 10 万元，预计可用 10 年，设期末无残值。如果在投资收益不低于 10% 的条件下，问该系统投入使用后，每年至少该节约多少费用，该方案才合算？

解：已知 $P = 10$ 万元，$i = 10\%$，$n = 10$

$$A = P\frac{i(1+i)^n}{(1+i)^n - 1} = 10\frac{0.1(1+0.1)^{10}}{(1+0.1)^{10} - 1}$$
$$= 10\times 0.1627 = 1.627(\text{万元})$$

即每年至少应该节约 1.627 万元，该方案才合算。

④ 等额分付现值公式。与上式相反，为了能在今后每年年末提取相等金额 A，现在必须投入的现金 P 为：

$$p = A\frac{(1+i)^n - 1}{i(1+i)^n} = A(P/A, i, n) \qquad (15.4\text{-}22)$$

系数（P/A，i，n）可查表求得。

例 5 按年利率 6% 计算，如果能在今后 5 年中每年末提取 100 万元用于更新设备，问现在应投资多少？

解：已知 $A = 100$ 万元，$i = 6\%$，$n = 5$。现在应投资：

$$P = A\frac{(1+i)^n - 1}{i(1+i)^n} = 100\frac{(1+0.06)^5 - 1}{0.06(1+0.06)^5}$$
$$= 100\times 4.2124 = 421.24(\text{万元})$$

除了上述一次支付、等额分付公式外，还有等差分付、等比分付等序列将来值和现值公式。等差序列是指按一定数增加或减少的现金流量序列，如某项费用的支出（或收入）逐年增加（或减少）一个相同的数额。图 15.4-8 表示逐期递增相同数额 G 的等差分付序列现金流量图。该现金流量可分解为两部分，第一部分是由第一期期末现金流量 A_1 构成的等额分付现金流量，其将来值 F_{A1} 计算同式（15.4-19）；第二部分是由等差定额 G 构成的递增等差分付现金流量，求其将来值 F_G。等比序列是指按一定固定百分率（h）逐期递增或递减的现金流量序列，其现金流量的通式为 $A_t = A_1(1+h)^{t-1}$（$t = 1, 2, \cdots, n$）。等差分付、等比分付序列与一次支付、等额分付序列计算公式一并汇总于表 15.4-1 之中。

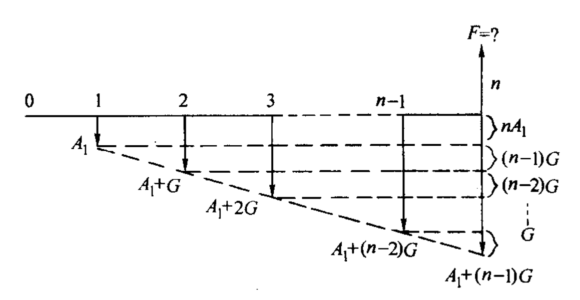


图 15.4-8 逐期递增等差支付序列终值现金流量图

表 15.4-1 资金等效值公式汇总表

类型		已知	求解	计算公式	系数名称及符号
一次支付	将来值公式	现值 P	将来值 F	$F = P(1+i)^n$	一次支付将来值系数 $(1+i)^n = (F/P, i, n)$
	现值公式	将来值 F	现值 P	$P = F(1+i)^{-n}$	一次支付现值系数 $(1+i)^{-n} = (P/F, i, n)$
等额分付	将来值公式	年值 A	将来值 F	$F = A\frac{(1+i)^n - 1}{i}$	等额分付将来值系数 $\frac{(1+i)^n - 1}{i} = (F/A, i, n)$
	偿债基金公式	将来值 F	年值 A	$A = F\frac{i}{(1+i)^n - 1}$	等额分付偿债基金系数 $\frac{i}{(1+i)^n - 1} = (A/F, i, n)$
	现值公式	年值 A	现值 P	$P = A\frac{(1+i)^n - 1}{i(1+i)^n}$	等额分付现值系数 $\frac{(1+i)^n - 1}{i(1+i)^n} = (P/A, i, n)$
	资金回收公式	现值 P	年值 A	$A = P\frac{i(1+i)^n}{(1+i)^n - 1}$	等额分付资金回收系数 $\frac{i(1+i)^n}{(1+i)^n - 1} = (A/P, i, n)$
等差序列	将来值公式	G	将来值 F	$F_G = \frac{G}{i}\left[\frac{(1+i)^n - 1}{i} - n\right]$	等差分付将来值系数 $\frac{1}{i}\left[\frac{(1+i)^n - 1}{i} - n\right] = (F/G, i, n)$



续表 15.4-1

类型		已知	求解	计算公式	系数名称及符号
等差序列	现值公式	G	现值 P	$P=\frac{G}{i}\left[\frac{(1+i)^n-1}{i(1+i)^n}-\frac{n}{(1+i)^n}\right]$	等差分付现值系数 $\frac{1}{i}\left[\frac{(1+i)^n-1}{i(1+i)^n}-\frac{n}{(1+i)^n}\right]=(P/G,i,n)$
等比序列	现值公式	A_1 h	现值 P	$P=A_1\frac{1-(1+h)^n(1+i)^{-n}}{i-h}$ $(i\neq h)$ $P=A_1\frac{n}{1+i}$ $(i=h)$	等比现值系数 $\frac{1-(1+h)^n(1+i)^{-n}}{i-h}=(P/A_1,i,n)$ $(i\neq h)$ $n(1+i)^{-1}=(P/A_1,i,n)$ $(i=h)$

3　技术经济评价的基本方法

对表面工程技术项目做出正确的决策，必须进行多方面的评价。包括技术方面（可行性、可靠性、安全性等）、商业方面（资金、市场等）、资源方面和环保方面等。但在一般情况下，最主要的决策依据还是在上述诸方面评价基础上的经济方面的评价结果。

在经济效益评价中有单方案评价和多方案评价。其中多方案技术经济评价，既要研究各方案自身的经济效益，又要分析和比较各方案之间的相对经济效益，从而选出最优方案。

技术方案经济效益的计算和评价方法有多种形式。根据是否考虑资金运用的时间因素，可分为不考虑资金时间价值的静态评价方法和考虑资金时间价值的动态评价方法。静态评价方法简单，可用于短期项目的评价或对长期项目的粗略评价。动态评价方法由于其合理且精确而被广泛采用。

3.1　静态评价方法

（1）静态投资回收期法

投资回收期也称投资偿还期或投资返本期，是指技术方案实施后的净收益或净利润抵偿全部投资额所需的时间，一般以年计算。

1）静态投资回收期的计算　静态投资回收期的一般计算公式为

$$\sum_{t=0}^{P_t}(CI-CO)_t=0 \qquad (15.4\text{-}23)$$

式中，P_t 为投资回收期；CO 为现金流出量；CI 为现金流入量；t 为计算期的年份数。

如果投产后每年的净收益 $(CI-CO)_t$ 相等，或用年平均净收益计算，则投资回收期的计算可简化为

$$P_t=\frac{I}{CI-CO}=\frac{I}{Y} \qquad (15.4\text{-}24)$$

式中，I 为总投资；Y 为等额净收益或年平均净收益。

投资回收期的起点，一般从项目开始年份算起。求得的投资回收期不超过部门或行业的标准投资回收期时，方案可以接受。

2）静态追加投资回收期的计算　两个以上方案进行对比时常要计算追加投资回收期。

若两个方案年产量相同，即 $Q_1=Q_2$ 时，如果投资额 $I_1>I_2$，经营费用 $C_1>C_2$，则方案2比方案1优越。但在实际工作中，往往是投资大的方案经营费用较低，投资小的方案经营费用较高。因此，要计算用节约的费用去回收增加的投资的期限，即计算追加投资回收期。

若 $I_2>I_1$，$C_2<C_1$，则追加投资回收期 T_a 为

$$T_a=\frac{I_2-I_1}{C_1-C_2}=\frac{\Delta I}{\Delta C} \qquad (15.4\text{-}25)$$

式中，ΔI 为投资增加额；ΔC 为经营费用节约额。

若两个方案年产量不同，即 $Q_1\neq Q_2$ 时，如果 $\frac{C_1}{Q_1}>\frac{C_2}{Q_2}$，$\frac{I_1}{Q_1}>\frac{I_2}{Q_2}$，则第2方案比第1方案优越。如果 $\frac{C_2}{Q_2}<\frac{C_1}{Q_1}$，$\frac{I_1}{Q_1}<\frac{I_2}{Q_2}$，则追加投资回收期为

$$T_a=\frac{\frac{I_2}{Q_2}-\frac{I_1}{Q_1}}{\frac{C_1}{Q_1}-\frac{C_2}{Q_2}} \qquad (15.4\text{-}26)$$

当计算出的追加投资回收期 T_a 不超过标准投资回收期 T_s 时，投资额大的方案2较优。反之，方案1较优。

（2）静态投资效果系数法

投资效果系数又称投资收益率或投资报酬率，是指项目投产后取得的年净收益与项目总投资额的比率。即

$$E=\frac{Y}{I} \qquad (15.4\text{-}27)$$

式中，E 为静态投资效果系数；Y 为项目年平均净收益；I 为项目总投资。

根据比较的基准或分析的目的不同，Y 也可以是年平均利润总额，或年平均利税总额。计算出的 E 应与行业或部门等标准投资效果系数 E_s 相比较，若 $E\geqslant E_s$，方案可以接受。

实际工作中主要计算以下三种静态投资效果系数指标：

1）投资利润率　是考察单位投资盈利能力的指标，计算公式为

$$投资利润率=\frac{年利润总额或年平均利润总额}{项目总投资}\times100\% \qquad (15.4\text{-}28)$$

其中，年利润总额＝年销售收入－年销售税金及附加－年总成本费用

总投资＝固定资产投资＋建设期贷款利息＋流动资金＋固定资产投资方向调节税

2）投资利税率　是考察单位投资对国家积累的贡献水平，计算公式为

$$投资利税率=\frac{年利税总额或年平均利税总额}{项目总投资}\times100\% \qquad (15.4\text{-}29)$$

其中，年利税总额＝年销售收入－年总成本费用

或者，年利税总额＝年利润总额＋年销售税金及附加

3）资本金利润率　反映投入项目的资本金的盈利能力，计算公式为

$$资本金利润率=\frac{年利润总额或年平均利润总额}{资本金}\times100\% \qquad (15.4\text{-}30)$$

式中的资本金是指项目的全部注册资金。

计算出的以上三种指标，若大于或等于部门或行业的相应标准指标或平均指标，表明项目在经济上可以接受。

3.2 动态投资评价法

(1) 净现值法

净现值法是动态投资评价最重要的方法之一。它不仅考虑了资金的时间价值，也考虑了项目在整个寿命周期内收回投资后的经济效益状况。

净现值是指技术方案在整个寿命周期内，对每年发生的净现金流量，用一个规定的基准折现率 i_0 折算为基准时刻的现值，其总和称为该方案的净现值（NPV）。

$$NPV = \sum_{t=0}^{n}(CI - CO)_t(1 + i_0)^{-t} = \sum_{t=0}^{n} CF_t(1 + i_0)^{-t} \quad (15.4\text{-}31)$$

式中，n 为项目方案的寿命周期；$(CI - CO)_t = CF_t$ 为第 t 年的净现金流量；$(1 + i_0)^{-t}$ 称为第 t 年的折现因子，$CF_t \cdot (1 + i_0)^{-t}$ 称为第 t 年的净现金流量现值。净现值的折算一般以投资开始为基准，通常按以下步骤进行计算。

1）列表或作图标明整个寿命周期内逐年现金的流入和流出，算出逐年的净现金流量。

2）将各年的净现金流量乘以对应年份的折算因子，得出逐年的净现金流量的现值。

3）将各年的净现金流量现值相加，即得该项目的净现值。

净现值 NPV 等于零，表示方案正好达到规定的基准收益水平；净现值大于零，表示方案除能达到规定的基准收益率外，还能得到超额收益，净现值越大，获利能力越佳；净现值小于零说明方案达不到基准收益水平。可见 $NPV \geqslant 0$ 的方案在经济上是合理的。

例 6 某企业创建表面技术服务中心一次投资 800 万元，5 年内逐年的收益及经营支出如表 15.4-2 所示。如 $i_0 = 10\%$，求第 5 年的净现值。

表 15.4-2 项目经营支出、收益表

年份	0	1	2	3	4	5
投资、经营支出/万元	800	140	150	170	190	200
收益/万元		250	350	480	640	760

解：按式（15.4-31）列表计算，如表 15.4-3 所示。第 4 年投资收回，并有净现值 5.53 万元，第 5 年的净现值为 353.23 万元。

表 15.4-3 净现值计算表

年份 t	净现金流量 $(CI - CO)_t$ ①	① × $(P/F, i_0, n)$ ②	$NPV = \Sigma$②
0	-800	-800	-800
1	110	100	-700
2	200	165.28	-534.72
3	310	232.90	-301.82
4	450	307.35	5.53
5	560	347.70	353.23

由净现值计算式可知，在现金流量一定的情况下，净现值的大小与基准折现率 i_0 密切相关：$NPV = f(i_0)$。一般情况下，同一净现金流量的净现值随着折现率的增大而减小，如图 15.4-9 所示。图中，A 点是折现率为零（不考虑资金的时间价值）的净现值，曲线与横坐标交于 B 点时，净现值 $NPV = 0$。此时的折现率具有的重要经济意义，被称为该技术方案内部收益率（IRR）。

基准折现率 i_0 定得越高，能被接受的方案越少。因而正确选定折现率关系到方案评价的正确性和合理确定项目的盈利水平。目前常用的折现率主要有行业财务基准收益率和社会折现率。行业财务基准收益率是项目财务评价时计算财务净现值的折现率。作为投资调控的手段，国家制定并颁布了各行业的基准收益率。社会折现率是项目进行国民经济评价时计算经济净现值的折现率。目前我国一般将社会折现率取 12%。

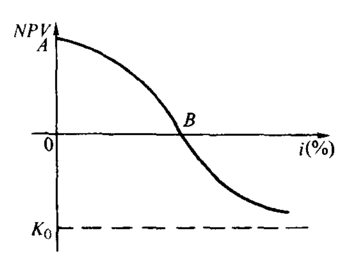


图 15.4-9 净现值与折现率的关系

(2) 投资回收期法

动态投资回收期 P_t' 是指在考虑资金时间价值条件下，按设定的利率收回全部投资所需的时间。计算公式为

$$\sum_{t=0}^{P_t'}(CI - CO)_t(1 + i)^{-t} = 0 \quad (15.4\text{-}32)$$

也可直接从财务现金流量表中计算净现金流量现值累计值求出。即

$$P_t' = [\text{净现金流量现值累计值开始出现正值的年份数}] - 1 + \left[\frac{\text{上年净现金流量现值累计值的绝对值}}{\text{当年净现金流量现值}}\right] \quad (15.4\text{-}33)$$

用式（15.4-33）求例 6 中的 P_t' 为

$$P_t' = 4 - 1 + \frac{301.82}{307.35} = 3.98\text{年}$$

(3) 内部收益率法

在经济技术评价中，除净现值法外，内部收益率法是另一种最为重要的动态评价法。内部收益率 IRR 是指方案净现值为零时的折现率，其表达式为

$$\sum_{t=0}^{n} CF_t(1 + IRR)^{-t} = 0 \quad (15.4\text{-}34)$$

如果投资现值为 I，投产后每年都取得相等的年净收益 CF，则 IRR 可如下计算

$$CF(P/A, IRR, n) = I \quad (15.4\text{-}35)$$

将计算得到的 IRR 与项目的基准收益率相比较，当 $IRR \geqslant i_0$ 时，表示项目方案的收益率已超过或达到基本的或通常的水平。而当 $IRR < i_0$，则不能接受。内部收益率也可以理解为投资项目对占用资金的一种回收能力，其值越高，经济效益越好。

1）手算试差法　由于式（15.4-34）难以直接求解，常采用试差法计算 IRR 值。其步骤为

① 设初始折现率 i_1，一般可先取行业的基准折现率 i_0 为 i_1，代入式（15.4-34），计算该式左边对应的净现值 NPV_1。

② 若 $NPV_1 \neq 0$，则根据 NPV_1 的正负再设 i_2。若 $NPV_1 > 0$，则设 $i_2 > i_1$；若 $NPV_1 < 0$，则设 $i_2 < i_1$。计算对应的 NPV_2。



③ 重复步骤②，直到 $|i_n - i_{n+1}| < 0.05$，且 i_n 和 i_{n+1} 所对应的 NPV_n 和 NPV_{n+1} 分别为正和负（或负和正）时，用线性内差法求 IRR 的近似值：

$$IRR = i_n + \frac{|NPV_n|}{|NPV_n| + |NPV_{n+1}|}(i_{n+1} - i_n) \qquad (15.4\text{-}36)$$

2）计算机迭代法　常用牛顿迭代法，其公式为

$$X_{k+1} = X_k - \frac{F(X_k)}{F'(X_k)} \qquad (15.4\text{-}37)$$

迭代计算框图如图 15.4-10 所示。

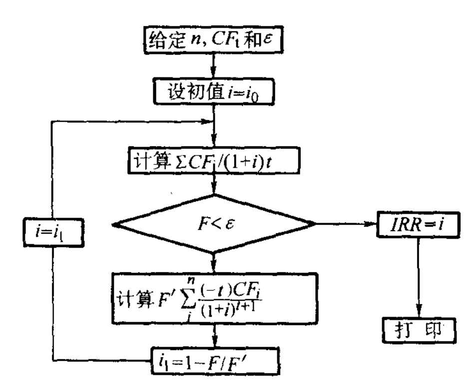


图 15.4-10　收益率计算框图

例 7　某技术方案在其寿命周期（$n=7$ 年）内各年的净收入列于表 15.4-4 中。试求该方案的内部收益率。

解：设 $i_1 = 14\%$ 时，计算各年的折现系数及现值分别为

第 1 年：折现系数 $= \frac{1}{(1+0.14)} = 0.877$　现值 $= -100 \times 0.887 = -87.7$

第 2 年：折现系数 $= \frac{1}{(1+0.14)^2} = 0.769$　现值 $= 20 \times 0.769 = 15.4$

……　　……　　……

各年的折现系数、现值列于表 15.4-4 中，将各年的现值加和，得

$$NPV_1 = -87.7 + 15.4 + \cdots = 2.5 \text{ 万元} > 0$$

又设 $i_2 = 15\%$，求得相应的数据列于中，并得 $NPV_2 = -0.30$ 万元 < 0

将相应值代入式（15.4-36）中：

$$IRR = 0.14 + \frac{|2.5|}{|2.5| + |-0.3|}(0.15 - 0.14) = 0.149 = 14.9\%$$

表 15.4-4　例 7 计算表

年份	各年净收入 CF_t/万元	折现率 $i_1 = 14\%$		折现率 $i_2 = 15\%$	
		折现系数 $(1+i)^{-t}$	NPV_t /万元	折现系数 $(1+i)^{-t}$	NPV_t /万元
1	-100	0.877	-87.7	0.870	-87.0
2	20	0.769	15.4	0.756	15.1
3	25	0.675	16.9	0.658	16.5
4	31	0.592	18.4	0.572	17.7
5	29	0.519	15.1	0.497	14.4
6	28	0.456	12.8	0.432	12.1
7	29	0.400	11.6	0.376	10.9
净现值 NPV/万元		$NPV_1 = 2.50$		$NPV_2 = -0.30$	

3.3　其他效益型指标评价法

对于一些非盈利性的投资，如公益事业，一般可用效益－费用比（$B-C$ 比）来评价其经济效果

$$\text{效益－费用比} = \frac{\text{净效益(现值或年值)}}{\text{净费用(现值或年值)}} \qquad (15.4\text{-}38)$$

净效益包括投资方案对承办者和社会带来的收益，并减去方案实施带来的损失。效益－费用比大于 1 认为是可以接受的。

当效益不好计量时，如工程质量、可靠性、效能等，可用效用－成本分析法。此时：

① 明确应实现的效用。如交通信号指挥系统的效用目标是运行可靠；军事后勤运输系统的效用目标是在规定时限内将一定数量的人员、武器装备运输到指定地点等。

② 确定反映效用水平的计量指标。不同的效用需要选择不同的计量指标。如交通信号指挥系统可采用可靠度指标，即用不发生错误信号的概率来度量；军用后勤运输系统的运载能力可采用日运载吨位指标来度量。

③ 选用具有预定效用的备选方案，并把各方案的成本与效用相应的计量指标表示出来。而后采用成本固定法或效用固定法筛选方案。

对武器装备来说，其效能就是装备完成任务的能力。对于只有工作和故障两种状态的装备，通常用下式表达其效能 E：

$$E = ADC \qquad (15.4\text{-}39)$$

式中，A 为装备的可用性，即装备需要完成任务时，能否随时出动；D 为装备的可信性，即装备完成任务过程中，能否继续工作；C 为装备的固有能力。

4　设备修理、改造与更新的技术经济分析

4.1　设备大修的经济界限

设备在使用过程中不断地经受着有形磨损。同一台设备，由于其各组成零（部）件的材料、表面性能和使用条件等不同，在使用一定时间之后，有的零（部）件已经磨损，需要修复或更换；有的还可以正常工作一段时间；有的在整个设备使用期间内并不需要修理或更换。可见有形磨损是不均衡的。运用表面技术有针对性地对有形磨损进行修复，效果明显。设备大修就是通过全面调整、修复或更换磨损零（部）件的办法来恢复设备全部或接近全部的功能。由于大修中通常能够直接利用或修复原设备绝大部分的零（部）件，其中也包括一些重要的基础件，如车身、壳体、机座等，因而能节约原材料、能源和加工工时，资源环境效益好。而且大修比制造新设备周期短，有利于保证生产运转。

但是，如果一次大修的费用超过该种新设备的制造成本，这种大修理显然是不合算的。确定设备大修的经济界限是

$$R \leq K_n - L \qquad (15.4\text{-}40)$$

式中，R 为一次大修费用；K_n 为当时该设备重置价值（新设备价值）；L 为设备残值。

设备大修之后，常常缩短了到下次大修的间隔期。同时，修理后的设备与新设备相比，往往故障多、停机时间长、使用维修费用增加，对单位产品成本有影响。只有大修后使用该设备生产的单位产品成本 C，在任何情况下都不超过用相同新设备生产的单位产品成本 C'，即

$$C \leq C' \qquad (15.4\text{-}41)$$

这时的大修在经济上才是合算的。

以上的分析表明，设备大修的经济界限应同时满足式（15.4-40）和式（15.4-41）两个条件，否则就应该更换或改造旧设备了。



采用表面工程技术修复零件的成本常常仅为新品价格的一小部分，使用强化工艺还可改善表面性能、质量和可靠性，有利于同时满足这两个条件，提高大修的经济性。

4.2　设备经济寿命的确定

一台设备在其整个寿命周期内发生的费用包括：①原始费用，即采用新设备时一次性投入的费用，包括设备原价、运输费和安装费等；②使用费，指设备使用过程中发生的费用，包括运行费（人工、燃料、动力、刀具、机油等消耗）和维修费（保养费、修理费、停工损失费、废次品损失费等）；③设备残值，指对设备进行更换时，旧设备处理的价值，可根据设备转让或处理的收入扣除拆卸费等计算，残值也可能是负数。

设备投入使用后，随着时间的延长，平均每年分摊的设备原始费用将越来越少，同时其使用费却逐年增加（这叫做设备的低劣化）。直到每年分摊的原始费用不足以抵消使用费的增加时，就到了设备的经济寿命。显然如果过了设备的经济寿命还继续使用，经济上是不合算的。设备的经济寿命是指设备的年平均费用最低的使用年限（见图15.4-11）。年费用由两个部分组成：①资金恢复费用，指设备的原始费用扣除设备弃置不用时的估计残值（净残值）后分摊到设备使用各年上的费用；②年平均使用费用。

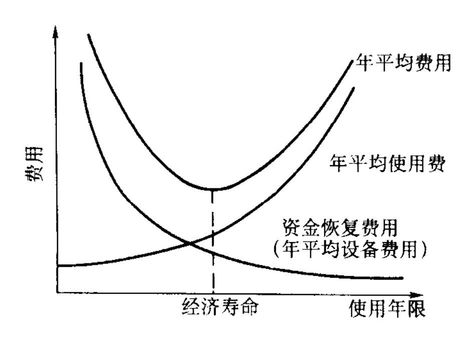


图15.4-11　设备的经济寿命

（1）不考虑资金的时间价值时的经济寿命

设备使用到第 N 年末时的年平均费用 AC_N 为：

$$AC_N = \frac{P_0 - P_N}{N} + \frac{\sum_{t=1}^{N} C_t}{N} \qquad (15.4\text{-}42)$$

式中，P_0 为设备的原始费用；P_N 为设备使用到 N 年末的残值；N 为设备的使用年限；C_t 为第 t 年的设备使用费。

最小 AC_N 所对应的年限即为设备的经济设备。

假设设备每年的残值都相等（设为 L），且每年的设备使用费增量（称为劣化值，设为 λ）相等，则设备年平均费用为：

$$AC_N = \frac{P_0 - L}{N} + C_1 + \frac{N-1}{2}\lambda \qquad (15.4\text{-}43)$$

因年平均费用曲线有极小值，令 $\frac{d\,(AC_N)}{dN} = 0$，则设备的经济寿命为：

$$N_{opt} = \sqrt{\frac{2\,(P_0 - L)}{\lambda}} \qquad (15.4\text{-}44)$$

（2）考虑资金时间价值时的经济寿命

设基准收益率为 i_c，设备使用到 N 年末时资金恢复费用为

$$P_0(A/P, i_c, N) - P_N(A/F, i_c, N)$$
$$= P_0(A/P, i_c, N) - P_N[(A/P, i_c, N) - i_c]$$
$$= (P_0 - P_N)(A/P, i_c, N) + P_N i_c$$

年平均使用费为

$$\sum_{t=1}^{N} C_t(P/F, i_c, t)(A/P, i_c, N)$$

则设备使用到第 N 年末时的年平均费用为

$$AC_N = (P_0 - P_N)(A/P, i_c, N) + P_N i_c + \sum_{t=1}^{N} C_t(P/F, i_c, t)(A/P, i_c, N) \qquad (15.4\text{-}45)$$

或

$$AC_N = \left[P_0 - P_N(P/F, i_c, N) + \sum_{t=1}^{N} C_t(P/F, i_c, t)\right](A/P, i_c, N) \qquad (15.4\text{-}46)$$

可通过列表计算，求得的年平均费用最低的使用年限即为设备的经济寿命。

例8　某型电刷镀设备的原始费用为20 000元，每年的使用费及年末残值见表15.4-5，试计算其经济寿命。

表15.4-5　设备的年度使用费及残值　　元

使用年限	年度使用费	年末残值
1	2 200	10 000
2	3 300	9 000
3	4 400	8 000
4	5 500	7 000
5	6 600	6 000
6	7 700	5 000
7	8 800	4 000
8	9 900	3 000

解：（1）不考虑资金的时间因素

用式（15.4-42）列表计算，其过程和结果见表15.4-6。

从表15.4-6中可见，该设备的经济寿命为4年。

（2）考虑资金的时间因素

设 $i_c = 10\%$，用式（15.4-45）列表计算，其过程和结果见表15.4-7。

由表15.4-7可见，考虑资金的时间价值时设备的经济寿命为5年。

4.3　设备更新方案的评价与选择

设备更新的目的是为了补偿设备的磨损。由于设备磨损的形式和程度不同，补偿的方式和方法也不一样。补偿的方式通常有大修、现代化改装和更换。大修和现代化改装是部分补偿，更换可以实现完全补偿。

设备更换通常有两种方式，即原型设备更换和新型设备更换。前者是用结构相同的新设备替换已遭受严重物质磨损的旧设备，没有技术进步的作用；后者是以结构和技术更先进、性能更好、效率更高的新设备替换旧设备，尤其是受到第二种无形磨损、经济上不宜继续使用的旧设备。

现代化改装是用现代的技术成果适应生产的具体需要，局部改变现有设备的结构，给设备换上新部件、新装置、新附件，改善现有设备的性能，使之部分或全部达到新型设备的性能水平。由于改装是以原有设备为基础，原有设备的不少零部件都可以继续使用，因而经济效益比较好。有些改装可以结合设备大修进行。通过对废旧设备进行再制造修复和改造，可以全面提升废旧设备的使用性能和技术水平。

表 15.4-6 例 8 的计算表（一） 元

使用年限①	年度使用费②	年末使用费之和 ③＝∑②	年平均使用费 ④＝③÷①	年末的估计残值⑤	年末退出使用的资金恢复费用 ⑥＝〔20 000－⑤〕÷①	该年限内的年平均费用 ⑦＝④＋⑥
1	2 200	2 200	2 200	10 000	10 000	12 200
2	3 300	5 500	2 750	9 000	5 500	8 250
3	4 400	9 900	3 300	8 000	4 000	7 300
4	5 500	15 400	3 850	7 000	3 250	7 100
5	6 600	22 000	4 400	6 000	2 800	7 200
6	7 700	29 700	4 950	5 000	2 500	7 450
7	8 800	38 500	5 500	4 000	2 286	7 786
8	9 900	48 400	6 050	3 000	2 125	8 175

表 15.4-7 例 8 的计算表（二） 元

年限①	各年末使用费②	各年现值系数 (P/F,10%,①)③	各年末使用费现值 ④＝②×③	累计现值之和 ⑤＝∑④	资金恢复费用系数 (A/P,10%,①) ⑥	年平均使用费 ⑦＝⑤×⑥	年末估计残值⑧	年末退出使用的资金恢复费用 ⑨＝(20 000－⑧)×⑥＋⑧×10%	该年限内的年度费用 ⑩＝⑦＋⑨
1	2 200	0.909 1	2 000	2 000	1.100 0	2 200	10 000	12 000	14 200
2	3 300	0.826 4	2 727	4 727	0.576 2	2 724	9 000	7 238	9 962
3	4 400	0.751 3	3 306	8 033	0.402 1	3 230	8 000	5 625	8 855
4	5 500	0.683 0	3 757	11 790	0.315 5	3 719	7 000	4 801	8 520
5	6 600	0.620 9	4 098	15 888	0.263 8	4 191	6 000	4 293	8 484
6	7 700	0.564 5	4 346	20 234	0.229 6	4 646	5 000	3 944	8 590
7	8 800	0.513 2	4 516	24 750	0.205 4	5 084	4 000	3 686	8 770
8	9 900	0.466 5	4 618	29 368	0.187 4	5 505	3 000	3 487	8 991

设备更新的时机与经济效益密切相关，因而常选择设备经济寿命的年限为其最佳更新时机。

设备的更新有以下几种方案：

① 旧设备继续使用。

② 旧设备大修理。

③ 现代化改装。

④ 用原型设备更换旧设备。

⑤ 用性能、效率更好的新设备更换旧设备。

在评价各方案的经济性时，可以采用最低总费用现值法和追加投资回收期法。

（1）最低总费用现值法

即分别求出各方案在相同使用时间内总费用的现值，然后除以反映各种补偿方式的设备劳动生产率系数，使之在效率上可比。由此计算出的总费用现值最小的方案，就应是最佳方案。

各种补偿方式的总费用现值可按下式计算。

$$C_o = \frac{1}{\beta_o}\left[\sum_{j=1}^{n} C_{oj} r_j - L_o r_n\right] \qquad (15.4\text{-}47)$$

$$C_r = \frac{1}{\beta_r}\left[K_r + \sum_{j=1}^{n} C_{rj} r_j - L_r r_n\right] \qquad (15.4\text{-}48)$$

$$C_m = \frac{1}{\beta_m}\left[K_m + \sum_{j=1}^{n} C_{mj} r_j - L_m r_n\right] \qquad (15.4\text{-}49)$$

$$C_n = \frac{1}{\beta_n}\left[K_n + \sum_{j=1}^{n} C_{nj} r_j - L_{oo} - L_n r_n\right] \qquad (15.4\text{-}50)$$

$$C_h = \frac{1}{\beta_h}\left[K_h + \sum_{j=1}^{n} C_{hj} r_j - L_{oo} - L_h r_n\right] \qquad (15.4\text{-}51)$$

式中，C_o、C_r、C_m、C_n、C_h依次表示 5 种方案设备使用到 n 年末时的总费用现值；β_o、β_r、β_m、β_n、β_h 依次表示 5 种方案设备的生产效率系数；C_{oj}、C_{rj}、C_{mj}、C_{nj}、C_{hj} 依次表示 5 种方案设备在第 j 年的操作及维修费；K_r、K_m、K_n、K_h 依次表示后 4 种方案设备所需的投资；L_o、L_r、L_m、L_n、L_h 依次表示 5 种方案设备使用到第 n 年末的残值；L_{oo} 为原有旧设备在决策年份的可售价值；r_j 为第 j 年的现值系数，$r_j=(1+i)^{-j}$；r_n 为第 n 年的现值系数，$r_n=(1+i)^{-n}$；i 为折现率；n 为设备使用年限。

现举例加以说明

例 9 拟对大型离子镀膜设备进行更新，已知采用各种方案的更新费用、每年的运行费用等数据如表 15.4-8 所示。试分析服务年限为 2～8 年时的最佳方案。

解：根据式（15.4-47）至式（15.4-51）计算逐年费用总额如表 15.4-9 所示。

从以上计算结果可见，如果设备只考虑使用两年（如两年以后产品将更新换代），以继续使用原旧设备为佳；如果只打算使用 3、4 年，最佳方案是对设备进行一次大修理；如果估计设备将使用 5 年以上，最佳方案是对原设备进行现代化改装；如果使用期在 8 年以上，则宜用高效率新结构设备替换旧设备。



表 15.4-8 各种更新方案逐年总费用现值

序号	可选方案	基本投资/千元	劳动生产率提高系数	各年经营费用/千元								
				1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	旧设备继续使用	$K_o=0$	$\beta_o=0.7$	250	300	350	400	450	500	530	700	910
2	旧设备大修理	$K_r=700$	$\beta_r=0.98$	30	100	175	250	320	400	480	610	720
3	旧设备现代化改装	$K_m=1\ 200$	$\beta_m=1.25$	30	55	110	170	220	280	360	450	540
4	用原型新设备更换	$K_n=1\ 330$	$\beta_n=1.0$	25	53	105	160	210	270	340	420	510
5	用高效率新设备更换	$K_h=1\ 625$	$\beta_h=1.3$	20	50	100	150	200	260	320	380	450

注：旧设备在更换年份的残值为150。

表 15.4-9 各种更新方案的逐年费用总现值

千元

年份	C_o	C_r	C_m	C_n	C_h
1	330.7①	771	982.2	1 184.3	1 125.3
2	697.9①	828.4	1 019.2	1 239.4	1 168.6
3	1 095.0	973.2①	1 089.8	1 331.9	1 239.2
4	1 515.0	1 160.2①	1 189.7	1 459.3	1 332.8
5	1 952.8	1 413.5	1 309.5①	1 610.4	1 445.7
6	2 402.8	1 670.7	1 450.7①	1 788.1	1 579.4
7	2 844.2	1 956.2	1 618.6①	1 993.2	1 729.8
8	3 384.2	2 292.4	1 813.0①	2 326.6	1 894.2
9	4 034.2	2 659.7	2 073.0	2 487.4	2 053.3①

① 为该年份各方案中总的使用成本最低者。

(2) 追加投资回收期法

比较更新方案的经济性，可采用表15.4-10所示的指标。

表 15.4-10 比较更新方案的指标

指标名称	更新方案		
	大修理	现代化改装	更换
基本投资/元	K_r	K_m	K_n
设备年生产率/件·a^{-1}	q_r	q_m	q_n
单位产品成本/件·a^{-1}	C_r	C_m	C_n

在多数情况下，大修理、现代化改装和更换之间有下述关系：

$$K_r < K_m < K_n$$
$$C_r > C_m > C_n$$
$$q_r < q_m < q_n$$

在对具体更新方案进行分析时，可按下列标准进行决策：

1) 当$\frac{K_r}{q_r} > \frac{K_m}{q_m}$，且 $C_r > C_m$ 时，现代化改装具有更好的经济效果。

2) 当$\frac{K_r}{q_r} < \frac{K_m}{q_m}$，而 $C_r > C_m$ 时，可用投资回收期 T（年）进行决策。

$$T=\frac{\frac{K_m}{q_m}-\frac{K_r}{q_r}}{C_r-C_m} \tag{15.4-52}$$

如果 T 小于企业或部门规定的年数，则选择现代化改装方案。

3) 当$\frac{K_m}{q_m} > \frac{K_n}{q_n}$，且 $C_m > C_n$ 时，设备更换是最佳方案。

4) 当$\frac{K_m}{q_m} < \frac{K_n}{q_n}$，且 $C_m > C_n$ 时，同样用投资回收期 T 进行判断，此时

$$T=\frac{\frac{K_n}{q_n}-\frac{K_m}{q_m}}{C_m-C_n} \tag{15.4-53}$$

当 T 小于或等于企业或部门规定的回收期标准时，更换的方案是合理的。如果超过了回收期标准则应选择现代化改装方案。

编写：徐滨士（装甲兵工程学院）
朱绍华（装甲兵工程学院）



参考文献

1 徐滨士，朱绍华等编著．表面工程的理论与技术．北京：国防工业出版社，1999
2 徐滨士主编．表面工程与维修．北京：机械工业出版社，1996
3 装甲兵工程学院编．徐滨士院士科研文选．北京：机械工业出版社，2001
4 姜晓霞，沈伟著．化学镀理论与实践．北京：国防工业出版社，2002
5 曲敬信，汪泓宏主编．表面工程手册．北京：化学工业出版社，1998
6 胡传炘主编．表面处理技术手册．北京：北京工业大学出版社，1997
7 李金桂主编．现代表面工程设计手册．北京：国防工业出版社，2000
8 李国英主编．表面工程手册．北京：机械工业出版社，1998
9 钱苗根主编．材料表面技术及其应用手册．北京：机械工业出版社，1998
10 董世运，徐滨士，马世宁．纳米颗粒复合刷镀层性能研究及其强化机制探讨．中国表面工程，2003，3：17～21
11 王正平等．Ni－P－Si_3N_4 纳米粒子化学复合镀工艺优化及镀层性能表征．中国表面工程，2001，3：24～29
12 胡传炘，宋幼慧编著．涂层技术原理及应用．北京：化学工业出版社，2000．9
13 黄新民等．Ni－P－纳米 TiO_2 化学复合镀层．中国表面工程，2001，3：30～32
14 曾鹏．Ni－P/Ni－P－Al_2O_3 双层化学复合镀的工艺及性能．新技术新工艺．1998，2：34～35
15 顾卓明，黄婉娟．电刷镀多层复合镀层的应用研究．中国表面工程，2002，1：42～44
16 魏建军等．超高锰钢锤头的复合堆焊修复研究．中国表面工程．2003，2：38～41
17 徐滨士等．纳米表面工程基本问题及其进展．中国表面工程，2001，3：6～12
18 肖宏滨，邵尔玉．表面复合强化对疲劳性能的影响．中国表面工程，1999，2：11～14
19 谢飞，何家文．渗氮－气相沉积硬质膜复合处理技术及其发展．机械工人热加工．2002，2：19～21
20 刘家浚．复合表面技术研究的新进展．中国表面工程，1998，2：10～15
21 董允等编著．现代表面工程技术．北京：机械工业出版社，2000
22 张树格．陶瓷复合钢管——燃烧合成涂层技术的应用．中国表面工程，1999，1：32～36
23 崔洪芝．静态自蔓延高温合成法形成陶瓷涂层的研究．中国表面工程，2000，3：28～30
24 崔洪芝等．原位反应形成 Al_2O_3/Cr 复合材料的研究．新技术新工艺，2000，7：27～28
25 汪兵，任伟．自蔓延高温合成（SHS）技术发展和应用．中国表面工程，2000，4：1～4
26 田保红．高速电弧喷涂 Fe_3Al/WC 复合涂层高温冲蚀行为研究．中国表面工程，2000，1：22～26
27 （美）王卜谦，税正荣．用于燃气锅炉低碳钢耐冲蚀－腐蚀磨损的双层热喷涂层．王海斗译．中国表面工程，2001，2：43～48
28 石淼森编著．固体润滑材料．北京：化学工业出版社，2000
29 徐扬光主编．设备技术经济学．南京：河海大学出版社，1991
30 宋航，付超．化工技术经济．北京：化学工业出版社，2002
31 黄有亮等编．工程经济学．南京：东南大学出版社，2002
32 徐滨士主编．纳米表面工程．北京：化学工业出版社，2004
33 徐滨士，刘世参编著．表面工程新技术．北京：国防工业出版社，2002
34 徐滨士等．发展再制造工程构建循环经济．国家发展与改革委员会全国循环经济工作会议特邀专题报告文集，2004



第 *16* 篇

表面工程质量控制与检测

主 编 史耀武

编 写 王从曾 李成明

审 稿 中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会





第1章 涂覆层的外观质量检测

材料或零件经表面涂覆处理后，其涂覆层的外观状态是涂覆层功用和性能的直接反映。涂覆层的外观质量与其性能之间有密切联系，通过对涂覆层外观状态的观察分析，可以预测其基本性能。尤其是对装饰性涂覆层或防护-装饰性涂覆层，除了对其物理、化学和力学性能有一定的要求之外，涂覆层的外观质量本身就是一项重要的质量技术指标。例如防护-装饰性电镀、化学镀、阳极氧化、化学转化膜、涂装、搪瓷、热浸镀、物理气相沉积和化学气相沉积薄膜以及各种功能薄膜都有规定的外观质量要求，不允许有明显的外观缺陷。

此外，涂覆层的外观质量分析检测，不仅是检验表面外观质量是否符合要求的必要环节，而且也是对涂覆工艺过程进行反馈控制的重要途径。外观质量往往可以反映出表面处理工艺过程中存在的问题，通过对涂覆层外观质量的分析检测可以有针对性地调整参数，改进工艺，去除不利的影响因素，以获得合格的产品。不仅如此，在开发新的表面工程技术，进行新型薄膜和涂层材料的科学研究过程中，对涂覆层外观质量的分析检测也是一项重要的工作。通过对涂覆层的外观质量分析检测可以正确指导科学研究工作的顺利进行。因此，涂覆层的外观质量检验是最基本的和常规的检验内容，一般情况下，外观不合格就无须再进行其他项目的测试。

涂覆层的外观质量检测，可分为宏观和微观两个范畴。外观质量和缺陷分析检测属宏观范畴，可用人眼或放大镜进行检测；涂覆表面的微观形态及组织结构分析属于微观范畴，需要借助光学显微镜和电子显微镜才能进行检测。

涂覆层的外观质量一般包括以下几个方面：

1）表面缺陷　表面缺陷是指产品经表面处理后表面上的不连续或不均匀性。例如涂覆层表面存在的针孔、麻点、斑点、气泡、结瘤、烧焦、毛刺、暗影、阴阳面以及树枝状、海绵状沉积物等。

2）光泽度　光泽度是指产品经表面处理后其表面的反光性。外观检验时，其光泽度应符合或高于规定的光泽度指标。

3）粗糙度　粗糙度是指产品经表面处理后其表面的光洁程度。外观检验时，产品表面粗糙度应达到或低于规定的粗糙度指标。

4）色泽　色泽是指产品经表面处理后其表面的色彩。外观检验时，除银白色涂覆层外，对于各种有色涂层都应达到规定的色泽。

5）覆盖性　覆盖性是指产品表面涂覆后，在其规定的应涂覆部位是否全被涂覆层覆盖。

涂覆层的外观质量检测对于不同的涂覆处理和产品有不同的检验方法及质量标准，有些已列入国家或部级标准，例如铝合金的阳极氧化及着色有国家标准《GB/T 14952.3—1994 铝及铝合金阳极氧化，着色阳极氧化膜色差和外观质量检验方法，目视察法》，轻工产品金属镀层和化学处理层的外观质量有部颁布标准《QB/T 3814—1999 轻工产品金属镀层和化学处理层外观质量测试方法》。对于目前尚无标准规定的，表面缺陷一般采用目测法进行。光泽度虽有仪器进行检测，但由于受到涂覆件形状，涂覆层色泽的影响尚未普遍采用，目前仍以目测为主。涂层覆盖性采用化学法进行。粗糙度可以用专用仪器进行，将在第6章中评述。

镀层外观检验时，样品的取样应根据产品要求或检验标准规定进行。在尚无标准规定的情况下可以采取以下几种取样方法：

1）外观要求高的产品，如贵重仪器、仪表、零件或外壳以及某些对外观有严格要求的涂覆件，应进行逐件检验。

2）批量大且要求外观质量分级的产品，应进行普检（即100%作分级检验）。

3）批量较大而外观要求不十分严格的产品，可以每批产品抽取5%~10%进行检验，若发现其中有不合格者时，再取双倍数量零件复验，复验中仍有一定数量不合格者时，则可根据具体情况视为部分或全部不合格而进行退修或返工处理。

1　涂覆层表面缺陷及外观质量检测

1.1　表面缺陷的类型及其特征

涂覆层的表面缺陷主要是指要求严格和表面装饰性、防护-装饰性或特殊功能性涂覆层的表面缺陷。例如电镀、化学镀、热浸镀、化学转化膜、阳极氧化及阳极氧化着色膜、涂装、喷涂、搪瓷、物理气相沉积及化学气相沉积涂覆层等。这些涂覆层的表面缺陷主要有如下几种类型：

1）针孔　针孔是指涂覆层表面存在的一类如针尖凿过的细孔，其疏密及分布虽不尽相同，但在放大镜下观察时，一般其大小形状相似。这类缺陷通常发生在电镀层表面，其产生的原因通常是电镀过程中氢气泡吸附造成的。

2）麻点　麻点是指涂覆层表面的一类不规则的凹陷孔，其特征是形状、大小、深浅不一。这类缺陷常出现在电镀、化学镀、热浸镀、物理气相沉积和化学气相沉积的涂覆层表面。其产生的原因一般是由于基体缺陷或前处理不充分表面有异物粘附造成的。

3）气泡　气泡是指涂覆层表面隆起的小泡，其特征是大小、疏密不一，且与基体分离。这类缺陷一般出现在电镀、化学镀、涂装、物理气相沉积等涂覆层中。其产生的原因一般是由于基体表面前处理不充分，黏附有在涂覆过程中可分解成气体的物质而造成的。气泡一般在锌合金、铝合金上的涂覆层较为多见。

4）毛刺　毛刺是指涂覆层表面的一类凸起而且有刺手感觉的异物，多出现在电镀层表面。通常其特点是在电镀件的向上表面或高电流密度区较为显著。产生的原因是电镀时电流密度不均匀造成的。

5）斑点　指涂覆层表面上的一些与其他区域颜色不一致的小块缺陷，如色斑、暗斑等。斑点产生的基本原因主要是由于涂覆过程中表面沉积不均匀或表面涂覆前处理不当造成的。如电镀斑点大多是由于电镀过程中沉积不良，异物粘附或钝化液的清洗不净造成的。

6）脱皮　脱皮是指涂覆层与基体（或底涂覆层）局部或全部剥离的开裂状或非开裂状缺陷。这类缺陷通常是由于涂覆的前处理不良造成的。

7）雾状　雾状是指涂覆层表面存在程度不一的云雾状区域或覆盖物，主要产生于光亮涂层表面。在电镀和化学镀工艺中多见。雾状区产生的原因主要与工艺参数不当，流液存在问题等因素有关。

8）阴阳面　阴阳面是指涂覆层表面局部区域亮度不一或色泽不均匀的缺陷，多数情况下在同类产品中表现出一定的规律性。阴阳面产生的主要原因是涂覆过程中工件周围或



局部环境和条件不均匀造成的。

表面缺陷除上述所列之外，还有丝流、擦伤、水迹、树枝状、海绵状等缺陷。这些都属表面缺陷范畴，均在涂覆层的外观检测范围之内。

1.2　检测条件

表面缺陷的检测条件主要指样品的抽取、检测环境、工具等。样品的抽取规则除上一节已做了初步说明外，可按标准或具体情况确定。检测环境一般应按被检缺陷的类型，在规定的外观检测工作台或外观检测箱中进行，尤其对于目测的涂覆层表面缺陷，在规定的环境下可以更加清楚地进行观察，防止外来因素干扰，获得正确、一致的结论。

外观检测工作采用自然光照明时，试样应放置在无反射光的白色平台上，利用顺方向自然散射光进行检测。在规定的外观检测工作台或外观检测箱中进行检测时，一般应采用人工照明，照度应为 300 lx 的近似自然光（相当于 40 W 日光灯 500 mm 处的照度）。

目测检测时，样品表面和肉眼的距离不小于 300 mm，对于重要的涂覆层和有特殊要求的涂覆件，允许采用 2 ~ 5 倍的放大镜检测。

1.3　检测方法

样品在进行外观缺陷检测前，应保持表面涂覆后的自然状态。如遇到样品表面有灰尘或油污时，检测前应采用清洁的软布或绵纱将表面的灰尘和油污擦除，但应注意不要擦伤涂覆层。

检测时，操作人员应集中注意力，仔细观察涂覆层表面有无不允许的缺陷，并根据产品的质量技术标准做出正确的评定。缺陷程度应以文字说明，必要时进行外观封样或拍照。

2　涂覆层表面光泽度的检测

涂覆层的光泽度也称为光亮度，它是装饰性要求较高的涂覆件必须测量的指标之一。涂覆层表面的光泽度是指表面在一定照度和一定角度的入射光作用下的反射光比率或强度。其反射光的比率或强度越大，涂层光泽度越高。光泽度检测常用的方法有目测法、样板对照法和光度计法。

2.1　目测评定法

目测评定法是以检验人员在实践中积累的经验，通过目测检验来评定光泽程度，属于经验式的评定方法。因此，往往受检验环境照度、检验人员的视觉和经验等因素的影响，从而造成评定结果的误差。目测检验时，为了尽量避免各种不利因素的影响，规定受检环境的光源为自然光或接近自然光的荧光光源，其照度为 300 lx（相当于 40 W 日光灯 500 mm 处的照度）。以防止因光源色泽度和照度不合格而生产的影响。

目测光泽度的经验评定大致可以分为 4 个等级，各等级的参考标准如下：

1 级为镜面光亮级。具体可描述为涂覆层光亮如镜，可以清晰地看出人的五官和眉毛等细节。

2 级为光亮级。具体可描述为，可以看出人的五官和眉毛，但眉毛部分不够清晰。

3 级为半光亮级。具体可描述为，涂覆层表面较差，但能看出人的五官轮廓，眉毛部分模糊不清。

4 级为无光亮级。具体可描述为，涂覆层基本无光泽，看不清人的五官轮廓。

经验法评定会因人为的因素而受到影响，有时会对评定结果产生争议，所以在必要时可采用样板对照法作为评定结果的参考。

2.2　样板对照法

样板对照法是用具有一定光泽度的标准参照样板与实际涂覆零件表面进行目测对照以评定光泽度的方法。这种方法虽然也属于目测评定法的范畴，但是由于采用参照样板进行比较对照，能在一定程度上减少因检验人员的视觉差异或经验不足造成的影响，所以这种方法应用较为普遍。

光泽度的标准参照样板一般分为以下几种等级：

1 级光泽度样板　以加工标定粗糙度为 $0.04\ \mu m < R_a < 0.06\ \mu m$ 的铜（或铁质）试片，再电镀光亮镍套铬后抛光而成。

2 级光泽度样板　经加工标定粗糙度为 $0.08\ \mu m < R_a < 0.16\ \mu m$ 的铜（或铁质）试片，再电镀光亮镍套铬后抛光而成。

3 级光泽度样板　经加工标定粗糙度为 $0.16\ \mu m < R_a < 0.32\ \mu m$ 的铜（或铁质）试片，再电镀光亮镍套铬后抛光而成。

4 级光泽度样板　经加工标定粗糙度为 $0.32\ \mu m < R_a < 0.63\ \mu m$ 的铜（或铁质）试片，再电镀光亮镍套铬后抛光而成。

样板对照法的检验与评定方法：

检验评定时，将被检验的涂覆件在规定的测试条件下，反复与标准光泽度样板比较，以观察两者的反光性能。当被检样品的反光性能与某一等级的标准样板相似，又低于更高一级的光泽度标准样板时，就把该标准样板的光泽度级别作为被检样品表面的光泽度等级。

采用样板对照法进行涂覆件表面光泽度的检验与评定时，应注意以下几个问题：

1）使用前和使用后应将标准光泽度样板用清洁的绵纱或软布进行轻柔擦拭，使标准样板表面清洁，并呈现规定的反光性能。擦拭时要特别注意绵纱或软件的新鲜、清洁，不准粘有灰尘或杂物，以防止损坏标准样板的表面状态。

2）进行对比检测时，检验人员应载上细纱手套，不准用手直接接触标准样板，以防止对标准样板表面的污染。

3）对标准光泽度样板应妥善保存，存放环境不准有油污、潮湿或腐蚀性问题存在，防止保存不善而改变标准样板的表面状态。

4）标准光泽度样板使用期一般为一年，如果使用比较频繁，表面已不能保持原有光泽程度时，应视具体情况进行更换。

2.3　光度计测量法

涂覆件表面光泽度的目测评定法具有操作方便，简单易行的优点，但由于没有定量的评定标准，其评定的等级结果仍因检验人员的人为因素而造成一定的差异，只是一个近似结果。在对光泽度的要求非常严格的情况下，可采用光度计来测定涂覆件的表面光泽度，尤其对平面光泽度，可获得更好的效果。

目前，普遍采用光度计测定涂覆层表面的光泽度尚有一定困难。另外光度计不能区分各种光亮涂层的色泽差别，所以这种方法除特定场合外，普遍采用尚有待于进一步研究开发加以完善。

涂覆层表面的光泽度实际上是表面粗糙度和色泽的反映，但由于其具有直观性，因而成为外观检测的重要部分。关于外观检测中的表面粗糙度检测，由于其重要性及检验手段的完善，将在本篇第 6 章中专门介绍。

编写：王从曾（北京工业大学）

第 2 章　涂覆层组织及表面微观形貌的光学显微分析

涂覆层及其表面和界面的微观组织不仅影响其各种使用性能，同时也能客观反映涂覆工艺过程中存在的问题。因此对涂覆层及其表面和界面的微观组织进行分析检测，是控制涂覆层及其表面质量，改进工艺操作，以获得合格产品的重要环节。

为了观察、研究涂覆层及其表面和界面的微观组织形貌，必须借助于显微组织分析技术，光学显微分析是由照明光源发出的光与样品表面作用后所发回的反射光束放大成像或干涉成像，以得到肉眼可见图像的分析方法。光学显微镜是一种进行光学显微分析的常用仪器，光学显微镜采用的照明光源是可见光，波长范围在 400～700 nm 左右，光学显微镜根据成像原理的不同可分为金相显微镜和干涉显微镜等。金相显微镜的主要用途是观察金属或无机非金属材料的显微组织，为了获得清晰的显微组织图像，相应发展了各种显微组织的显示方法和观察方法。显微组织的观察主要是通过显微图像的衬度来实现的，光学显微镜的图像衬度主要来源于表面的高低不平对光线所产生的反射与吸收的不同。由于被观察样品的原始表面或经抛光侵蚀后的表面，其晶界及不同组织之间存在着高低不平的现象，因此不同的组织区域在光学显微镜中就会被清晰地分辨出来。

1　光学显微分析样品的制备

对涂覆层表面或截面、界面以及基材进行光学显微分析样品，其制备过程一般包括取样、制样及组织显示等几个步骤。

1.1　取样

1）取样部位及尺寸　选择合适的、有代表性的样品是进行光学显微分析和检验中至关重要的第一步，所以必须倍加小心，应注意取样的部位、数量、尺寸及截取方法，以便提供可靠的样品，获得正确的分析检验结果。对常规的材料或零件的金相分析检验。国标（GB）以及各工业部门标准（如 YB、JB、ZB 等）对所取样品的部位、数量、尺寸及截面方向等到都有明确的规定。例如，分析零件失效原因时应从失效部位取样，分析冷加工变形组织、带状组织或定向凝固组织时应着重观察纵向截面等。对于经涂覆或经其他表面处理的材料或零件的取样，虽然没有统一的标准规定，但其取样原则与整体材料（非表面处理）是一致的，即取样应有可靠的代表性和明确的针对性。最重要的问题是对表面涂覆层要严加保护，使其保持原样，不受任何污染、损伤或破坏。对于进行涂覆层截面和界面显微组织分析的样品，截面一般应垂直于表面，如果涂覆层很薄，也可按一定的角度截取斜截面试样，使厚度的测量更为精确，组织变化更加清晰。

试样的尺寸以磨制和检验方便为宜，横截面尺寸在10～25 mm 范围内，试样高度以 15 mm 左右为宜。

2）取样方法　样品的截取方法很多，有机械切割、电火花切割、气割、电解切割等，检验者可因地制宜选用合适的方法进行。无论采用何种方法，都必须保证样品表面状态和显微组织不因切割而发生变化。目前使用最多的方法是砂轮片切割，它适用于各种硬度的材料和涂层，切面也比较光洁。切割用的砂轮主要有两种类型：一是以碳化硅或氧化铝为磨料，用树脂黏结起来制成厚度为 0.5～1.5 mm 的砂轮片，切割时转速为 1 450 r/min；另一种是用适当粒度的金刚石磨料黏结在金属圆盘的刃部，厚度约为 0.15～0.40 mm，在较低转速下（≈150 r/min）进行切割。随着线切割技术的不断推广和设备的普及，用线切割取样也是一种比较理想的方法，线切割的样品，尺寸精度高，切面影响深度较浅，适用于不同硬度的导电涂层样品。

无论选用何种取样方式，样品经切割后，切面上总会或多或少地留下变形层或影响层，为了保证显微组织的真实性，在以后的磨制过程中必须将其磨掉。

1.2　制样

对于仅进行表面形貌特征显微观察的样品，取样后要对样品进行清洁处理，清洗掉在取样时对表面的污染物（如油脂、灰尘等），使样品表面恢复原貌，即可进行显微分析。而对于那些需要进行涂覆层截面、界面或基体组织进行显微分析的样品，取样后还要进行专门的制样，制样过程包括样品的夹持或镶嵌、磨平、抛光等步骤。

（1）样品的夹持与镶嵌

1）夹持　为了防止样品表面涂覆层在磨制和抛光过程中产生倒角、剥落等问题，最简单的办法是将样品夹持在夹具中，如图 16.2-1 所示。圆柱形样品可用套筒和夹紧螺钉夹持，平板状样品可用相应的平板夹持。夹具材料的硬度及电极电位最好与样品相近。夹具的尺寸应尽可能小，否则后续的磨制和抛光将很不方便。

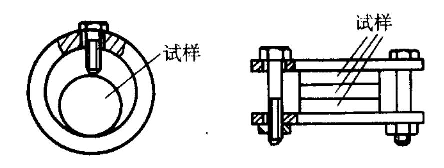


图 16.2-1　样品夹持方法示意图

2）镶嵌　对于不便夹持或涂覆层很薄，需要更好地保护的样品，应采用镶嵌的办法制作。

① 热压镶嵌法。较常用的镶嵌方法为热压法，它是以热固性酚醛塑料为镶嵌材料，把树脂与样品置于镶样机的模具中，施加一定的压力后加热到 135～170℃，待塑料熔化后在 17～30 MPa 的压力下固化 5～12 min 即成。对于涂层硬度较低的样品，镶嵌时应在紧靠涂层的外侧放置一条硬度或性质与基体的材质相似的保护块，然后再热压成型，以保证经后续的磨制和抛光后，涂层与基体保持更好的平整状态。热压法的优点是镶嵌材料硬度较高，与样品结合牢固，但必须保证样品的涂层或基体不会在成型的温度和压力下发生组织变化。

② 冷镶嵌法。冷镶嵌常用的材料为环氧塑料，由环氧树脂和固化剂组成。操作时，先将样品置入模具内，再将配制好的环氧塑料充分搅拌后注入模具内，然后在室温或烘箱内固化。使用的模具可以是特制的，也可以用薄铁皮或厚纸制作。这种方法的特点是：环氧树脂的流动性好，可流入气孔和裂缝，适用于各种样品，尤其形状不规则的样品；操作简单，无需专门设备；可在原料中加入填料（如氧化铝粉、邻苯二甲酸二酚酯），以提高环氧塑料的硬度和韧性，还可以加入铜粉，使整个镶嵌试样具有导电性，以便进行电解抛光。

冷镶嵌的几种常见缺陷及纠正方法如表 16.2-1。



表 16.2-1　冷镶嵌的几种常见缺陷及纠正方法

缺陷形式	形成原因	纠正办法
开裂	1）烘箱固化前在空气中固化不足 2）烘箱固化温度太高 3）树脂与固化剂比例不当	1）增加在空气中的固化时间 2）降低烘箱固化温度 3）调整树脂与固化剂比例
气泡	在混合树脂及固化剂时搅拌过快	慢慢地搅拌防止空气进入
剥落	1）树脂与固化剂比例不当 2）固化剂已氧化	1）调整树脂与固化剂的比例 2）注意密封固化剂容器
软镶嵌	1）树脂与固化剂比例不当 2）树脂与固化剂混合不足	1）调整树脂与固化剂的比例 2）将树脂与固化剂充分混合

③ 薄膜或粉末样品的镶嵌。对于薄膜或极薄层样品，用常规镶嵌方法难以取得满意的效果时，可采用图 16.2-2 所示的方法。先用圆棒将配制好的环氧塑料涂于样品表面，再进行滚压以避免气泡混入，然后在样品上、下加上护板，经半小时固化后稍稍加压将多余的环氧塑料剂出，再对样品施加适当的压力，并于室温下保持 24 h，必要时可在夹层的外面另浇注环氧树脂以制成形状规则的样品。粉末冶金样品或热喷涂涂层中会有气孔，磨制时磨料常嵌人孔内，使表面划痕难以消除，腐蚀时腐蚀剂容易钻入孔内，使腐蚀效果变差，所以样品以镶嵌后磨制为宜。镶嵌的最佳方法为真空冷镶嵌，以保证环氧树脂渗透到孔内。

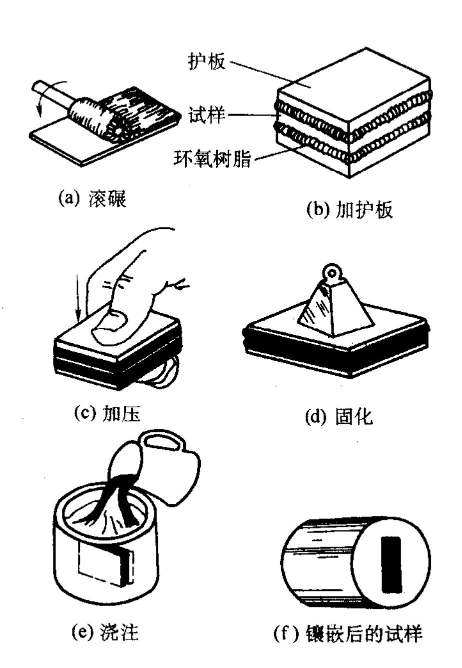


图 16.2-2　薄膜样品的冷镶嵌

（2）机械磨平与抛光

为了获得可在光学金相显微镜下观察显微组织的样品，必须对切取的样品进行磨平、抛光及侵蚀。磨平（磨光）是将所切取样品的分析面先在砂轮机上磨平，再用手工或电动磨抛机依次通过一系列由粗到细的金相砂布或砂纸上磨平；抛光则是将已磨平的试样在织物上抛光至镜面状态，抛光操作一般均需在抛光机上进行。

1）磨料及抛光织物　磨料应具有高的硬度，不易破碎且颗粒均匀，以保证良好的磨削性能，常用磨料的特征及性质如表 16.2-2 所示。金刚石磨料具有磨、抛速度快，效果好的特点，在金相制样中倍受重视，并已形成粒度由粗到细的系列产品，如 $W_{0.5}$，W_1，…，V_{40}（数字表示颗粒的平均大小，$W_{1.5}$表示平均粒径为 1.5 μm），有粉状、膏剂、喷雾剂及悬浮液等。

表 16.2-2　常用磨料的性能及用途

磨料	莫氏硬度	特　点	适用范围
氧化铝	9.1	白色，α氧化铝外形呈多角形，γAl_2O_3 呈薄片状，易压碎	磨平与抛光
氧化镁	8.0	白色，粒度细而均匀，外形呈八面体，棱角锐利	适用软金属及非金属夹杂物检验的抛光
氧化铬	9	绿色，抛光能力略低于氧化铝	适用于钢、铁、钛合金等中等硬度材料的抛光
氧化铁	8.0	红色，颗粒圆，抛光速度慢，但表面光亮，易产生变形层	适用于较软材料的抛光
碳化硅	9.5～9.75	绿色，颗粒较粗	适用于磨平和粗抛
金刚石	10	外形锐利，磨削作用极佳，切削效率高，寿命长，变形层薄	适用于各种材料的磨平与抛光，成本高

对抛光织物的要求是纤维要柔软，坚韧耐磨，根据织物绒毛的长短可分为三类，它们的性质如表 16.2-3 所列。

表 16.2-3　抛光织物的特性

织　物	特　性
长毛类（丝绒、天鹅绒、毛毡等）	能贮存较多磨料，摩擦作用大，磨面光亮，适于精抛光。夹杂物及软的第二相易脱落，造成拖尾现象，样品表面易形成浮凸
无毛类（丝绸、尼龙、的确良等）	磨料与样品表面接触机率高，切削效果好，样品表面无浮凸。适用于粗抛以及适用于组织中存在硬度差大的两相材料
短毛类（毛绒、毛呢、帆布等）	性能介于前二者之间，坚固耐用，是常用的抛光织物，适用于粗细抛光

2）磨、抛的注意事项　样品制备的成功与否，很大程度上取决于磨、抛质量。磨、抛不仅要消除表面磨痕，获得光亮如镜的抛光面，还必须彻底去除由取样切割和各道磨制后留下的变形干扰层。不正确的磨、抛操作将使显微组织变得模糊，甚至出现假象。为了获得满意的表面质量，磨、抛时应注意以下几点：

① 磨平时，每一道工序必须有足够的磨削量，以彻底去除前一道磨制形成的变形层。为便于检查上道磨痕是否消

除，更换砂纸时应将样品旋转90°。

② 尽量采用湿磨。湿磨可防止样品表面层升温，减少摩擦力，使变形层减至最小，并可及时地把磨屑冲走，以免嵌入样品表面。

③ 对于软的涂层或基体，磨制时极易产生变形层，且磨料易嵌入表面，使划痕难以去除。为提高制样质量可采取下列措施：①抛光时尽量采用低转速，或样品尽量靠近抛光盘中心；②选用短毛抛光织物；③抛光磨料采用粒度较细的氧化镁；④用油性乳化液作抛光润滑剂；⑤采用抛光，腐蚀交替进行的方法，以减少表面变形层。对容易氧化的材料在抛光过程中可滴入少许抗氧化剂（如抛光铝合金时滴入少量醋酸铵水溶液；抛光铜合金时滴入低浓度铵水溶液），甚至可以用酒精等有机溶剂取代水作为磨料的“载体”。

(3) 自动抛光与振动抛光

在半自动或全自动抛光机上进行的抛光操作称为自动抛光。自动抛光有如下特点：

1）抛光机夹具能适应各种尺寸及形状的样品。

2）抛光压力可根据需要在一定范围内调节，并可按一定方式加入磨料和冷却剂。

3）样品与抛光型之间的相对运动，可以是周向、径向、样品自转或在抛光臂带动下按设定轨进行。

4）可一次同时抛光多个样品，抛光效率高、质量好，适于大批量样品检验或放射性样品制备。

振动抛光是通过弹簧片和电磁铁产生振动，带动抛光盘产生交替向上螺旋运动和向下的螺旋运动。抛光时将样品置于盘上并加上一定载荷，当抛光盘振动时样品也跟着起落。某一段位置内样品与抛光盘接触并产生相对运动，对样品起抛光作用，抛光效率与盘的振幅有关。振动抛光的特点是：

① 抛光作用是非连续的，其间隙伴有侵蚀作用。因此用水作悬浮液时，抛光速度虽快，但会产生严重的蚀坑，如改用水和甘油的混合液时则可获得适中的抛光速率和满意的质量。

② 振动抛光的重要参数为磨料和液体的配比及试样上的载荷，当这些参数优化并设定后，即能保证抛光质量，又有很好的重复性。

③ 抛光速度慢，适用于最后的精抛光，特别是一些抛光质量难以控制的铜合金、铝合金及不锈钢等材料，以及用于定量金相分析的样品。

(4) 电解抛光与化学抛光

1）电解抛光　电解抛光是将样品作为阳极，通过电解液中阳极的溶解达到抛光的目的。图16.2-3为电解抛光装置示意图，阳极、阴极位置可以根据实际条件自行布置，通过对电压、时间及温度等参数的正确控制，即可获得高质量的抛光样品。电解抛光有如下特点：①表面质量好，无划痕，尤其适用于较软的有色金属样品的抛光；②完全消除了表面变形层，如奥氏体不锈钢经电解抛光后可显示出清晰的晶粒，而无机械抛光时常出现的组织假象；③抛光速度快、效率高；④有选择性溶解现象，细微第二相易腐蚀脱落，微孔和裂纹易扩大，电位相差大的两相腐蚀速度不同易产生明显浮凸，样品边缘溶解速度快，不利于表面组织观察。电解抛光的缺点是制样成本较高，以及配制和使用电解液时需注意安全。

电解抛光用的电解液一般为高氯酸、磷酸、硫酸及硝酸等与蒸馏水、醋酸、乙醇溶液的混合物。有时加入甘油、乙二醇等提高电解液的黏度。常用电解液的配方、适用范围及工作参数见表16.2-4。电解抛光的缺陷、形成原因及纠正措施见表16.2-5。

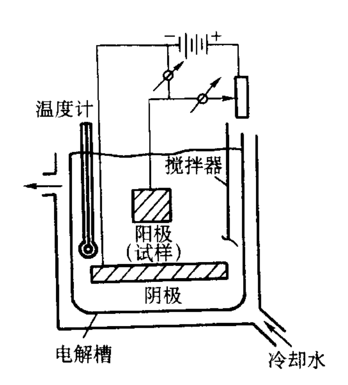


图16.2-3　电解抛光装置示意图

表16.2-4　常用电解抛光液的配方、适用范围及工作参数

序号	电解液成分/mL	适用材料	阴极材料	电压/V	时间	温度/℃
1	乙醇 800 蒸馏水（非必须） 140 高氯酸 60	铝及含硅量<2%（质量分数）的铝合金	不锈钢	30~80	15~60 s	<25
		碳钢、不锈钢、合金钢		35~65		
		Pb、Pb-Sn、Pb-Sn-Cd、Pb-Sn-Sb		12~35		
		Zn、Zn-Sn-Fe、Zn-Al-Cu、		20~60	—	
		Mg及高Mg合金				
2	乙醇 700 蒸馏水 120 丁氧基乙醇 100 高氯酸 80	钢、铸铁、Al、Al合金、Ni、Sn、Ag、Be、Ti、Zr、U及耐热合金	Ni	30~65	15~60 s	—
3	乙醇 700 蒸馏水 120 甘油 100 高氯酸 80	不锈钢、合金钢、高速钢、Al、Fe、Fe-Si、Pb、Zr	Ni	15~50	15~60 s	<25
4	醋酸 940 高氯酸 60	Cr、Ti、、U、Zr、Fe、铸铁、碳钢、合金钢、不锈钢	Al或不锈钢	20~60	1~5min	<25
5	醋酸 800 高氯酸 200	U、Zr、Ti、Al、钢、超合金	不锈钢	40~100	1~15min	<25



续表 16.2-4

序号	电解液成分/mL	适用材料	阴极材料	电压/V	时间	温度/℃
6	蒸馏水 300 磷酸 700	不锈钢、黄铜、铜及铜合金（除锡青铜外）	铜	1.5～1.8	5～15 min	—
7	蒸馏水 600 磷酸 400	α 及（α+β）黄铜、Cu-Fe、Cu-Co、Co、Cd	铜或不锈钢	1～2	1～15 min	—
8	蒸馏水 500 乙醇 250 磷酸 250	Cu 及 Cu 基合金	铜	—	1～5 min	—
9	焦磷酸 400 g 加乙醇至 1 000	不锈钢、奥氏体耐热合金	不锈钢或镍	—	10 min	略高于 38
10	蒸馏水 220 甘油 200 硫酸 580	不锈钢、铝合金	Ni	1.5～12	1～20 min	<35

表 16.2-5　电解抛光的缺陷及纠正方法

缺　陷	可能的原因	纠正方法
试样的心部受到较深的侵蚀	试样的心部没有形成抛光薄膜	提高电压，减少搅拌，降低电解液的流动性
试样边缘出现麻点或受蚀现象	电解液黏度过高或膜过厚	降低电压，加强搅拌，提高电解液的流动性
产生较多的蚀坑	抛光时间过长，电压过高	改善抛光前试样表面质量，降低电压，减少时间
试样表面形成厚的沉积物	产生不溶性阳极产物	试用其他电解液，或提高温度，增加电压
表面粗糙无光泽	没有形成抛光膜或抛光膜过薄	提高电压，采用较黏的电解液
表面呈波纹状	时间过短，不适当的搅拌	提高电压，减少时间，改善抛光前的试样制备
抛光表面生锈	抛光电流停止后，电解液腐蚀表面	通电时移开试样，采用腐蚀性较低的电解液
表面有圆形未被抛光的斑点	气泡	加强搅拌，降低电压
相间有明显浮雕	抛光薄膜过薄	提高电压，减少时间，改善抛光前的磨光

2）化学抛光　化学抛光是借化学试剂的溶解作用而获得光亮表面的抛光方法。操作时将样品浸入抛光液中进行适当的搅动或用棉花擦拭表面，直至获得光亮表面为止。该方法操作简单，不需要专门的仪器设备，试样只要经过粗磨后即可进行化学抛光，抛光后无需再进行组织显示，可对样品直接观察。常用材料的化学抛光溶液见表 16.2-6。化学抛光的缺点是溶液的利用率低只能抛光有限数量的样品，且必须现用现配，抛光质量的控制也比较困难。抛光液的最佳配方常因材料而异，需在实践中不断摸索。

表 16.2-6　常用材料的化学抛光溶

材　料	溶液配方	说　　明
铝	H_3PO_4 70 mL；HNO_3 3 mL；醋酸 12 mL；水 15 mL	100～120℃，侵蚀 2～6 min，适用于多种铝合金
铝	H_3PO_4 80 mL；H_2SO_4 15 mL；HNO_3 5 mL	磨到 03～04# 砂纸，95℃，侵蚀 4 min
α 黄铜	HNO_3 17 mL；H_3PO_4 17 mL；醋酸 66 mL	50℃，侵蚀 0.5～2 min
碳钢	草酸 7 份；H_2O_2 1 份；水 2 份	磨到 0# 砂纸，35℃，侵蚀 15 min，最佳成分随含碳量而变化

续表 16.2-6

材　料	溶液配方	说　　明
低碳钢	H_2O_2 90 mL；水 10 mL；H_2SO_4 15 mL	25℃，侵蚀 2～5 min
中碳钢	H_2O_2 10 份；水 10 份；HF 1 份	25℃，侵蚀 2～5 min

（5）显微组织显示

抛光后的样品表面在显微镜下可以看到钢中的夹杂物，热喷涂层和粉末样品中的孔洞，铸铁中的石墨，某些涂覆层与基体之间的界面以及微裂纹等。但要观察内部组织，必须对样品表面进行适当的浸蚀，使显微组织充分显示。常用的显微组织显示方法有化学浸蚀、电解浸蚀着色显示。

1）化学浸蚀显示　将抛光好的样品表面放入浸蚀剂中浸蚀或用蘸有浸蚀剂的脱脂棉球擦拭抛光表面，直至表面失去镜面光泽为止。化学浸蚀剂显示组织的原理是化学溶解或电化学腐蚀。由于晶内和晶界，不同相之间的电极电位不同，在浸蚀剂作用下，电位较负的区域优先溶解，从而显示出晶界和组织。常用的浸蚀剂种类很多，见表 16.2-7。



表 16.2-7　常用浸蚀剂

序号	成　分	使用说明
结构钢与工具钢的常用浸蚀剂		
1	HNO_3 1～10 mL；乙醇 90～99 mL；HNO_3 浓度 2%～3%最常用	是最重要、最常用的浸蚀剂，适用于所有结构钢与工具钢，是在室温下浸蚀
2	苦味酸 2～5 g；乙醇 100 mL	也是通用浸蚀剂，但更易显示 F/Fe_3C 相界，对 F 晶界不敏感
3	苦味酸 2～5 g；NaOH 25 g；水 100 mL	使 Fe_3C 染黑，F 不变，可有效显示晶界上的细网状 Fe_3C；也可显示渗硼层组织，FeB 浅蓝色，Fe_2B 黄色；试样在沸腾水溶液中煮 5～10 min
4	苦味酸 1 g；HCl 5 mL；乙醇 100 mL	Vilella 试剂，可以显示回火马氏体的原奥氏体的晶粒尺寸，轻微回火的效果更好，一般通过晶粒之间衬度显示
5	苦味酸 10 g；水 150 mL；烷基磺酸钠适量（作侵蚀剂用，可用洗涤剂代替）	能显示大多数钢种的奥氏体晶粒度，如试剂对试样表面不起作用时，可滴入几滴至几十滴盐酸，使用时把试剂加热至 40～60℃进行操作，把表面形成的膜用棉花擦去后观察
高合金工具钢的浸蚀剂		
6	NaOH 4 g；$KMnO_4$ 10 g；水 85 mL	将溶液加热至沸腾，试样浸入溶液中 1～10 min，可区分碳化铬（黑色）和碳化钒（亮色）
7	氯化铜 5 g；盐酸 100 mL；乙醇 100 mL	室温下浸蚀，使铁素体优先侵蚀，碳化物不受蚀，残留奥氏体不明显受蚀，用于鉴别各相
8	硝酸 10 mL；醋酸 10 mL；盐酸 15 mL；甘油 2～5 滴	室温下浸蚀几秒至几分，对钢中碳化物有很好的显示作用
9	三氯化铁 2 g；盐酸 5 mL；水 30 mL；乙醇 60 mL	在室温下将试样浸入溶液几分钟，对高碳铬工具钢特别有效，能显示钢中的碳化物、铁素体、珠光体等
双相钢的浸蚀剂		
10	硫酸铵 2 g；氢氟酸 2 mL；醋酸 50 mL；水 150 mL	马氏体呈暗黑色，残留奥氏体与铁素体不受蚀，但残留奥氏体颜色更浅
11	a）焦亚硫酸钠 1 g；水 100 mL b）苦味酸 4 g；乙醇 100 mL	使用前混合等量 a、b 溶液，腐蚀 7～12 s，表面呈橙蓝色，显微组织中贝氏体呈黑色，铁素体呈棕黄色，马氏体呈白色
12	硫代硫酸钠饱和水溶液 50 mL；焦亚硫酸钾 1 g	在 20℃下浸蚀 40～100 s，铁素体呈深蓝色，马氏体呈黑褐色，残留奥氏体呈白色。可用硝酸溶液预浸蚀
铸铁基体的浸蚀剂		
13	$CuCl_2$ 10 g；$MgCl_2$ 4 g；HCl 2 mL；乙醇 100 mL	用于显示普通灰铸铁的共晶团，速度较慢，有时要侵蚀 2～3 h
14	$CuCl_2$ 10 g；水 50 mL；HCl100 mL	用于显示普通灰铸铁的共晶团尺寸，速度较快，但清晰度不如 13 号试剂
15	5%的硝酸酒精溶液或 4%苦味酸酒精溶液	通用浸蚀剂，显示铸铁的基体组织，如珠光体、铁素体、马氏体等
16	铁氰化钾 10 g；氢氧化钾 10 g；水 100 mL	加热到 70℃浸蚀，如用于鉴别磷共晶采用 10～30 s，使 Fe_3P 染黑，而 Fe_3C 不变。如用于 w（Cr）＝30%的铸铁，采用 2～3 min
17	苦味酸 2 g；NaOH 25 g；水 100 mL	在沸腾状态下使用，约 10 s～2 min，Fe_3C 染黑，鉴别磷共晶
18	三氯化铁 10 g；水 100 mL	浸蚀 3～20 s，适用于奥氏体铸铁
19	HNO_3 10 mL；HF20 mL；甘油 40 mL	浸蚀 10～40 s，适用于 w（Si）＝（14～16）%的高硅铸铁
20	HNO_3 10 mL；HCl 20 mL；甘油 30 mL	浸蚀，最多 20s，适用于高铬铸铁
不锈钢的常用浸蚀剂		
21	苦味酸 1 g；HCl 5 mL；乙醇 100 mL	Vilella 试剂，常温下使用，浸蚀少于 1 min。适用于所有不锈钢，对马氏体、铁素体不锈钢特别适用



续表 16.2-7

不锈钢的常用浸蚀剂		
序号	成分	使用说明
22	HNO_3 10 mL；HCl 20～50 mL；甘油 30 mL	先将 HCl 和甘油彻底混合均匀，再加入 HNO_3，浸蚀少于 1 min。适用于所有不锈钢，显示晶界，使 σ 相受蚀，显示碳化物边界。新鲜配用。可用水代替甘油，浸蚀速度更快。HCl 量高时减少蚀坑
23	铁氰化钾 10 g；氢氧化钾 10 g；或 NaOH 7 g；水 100 mL	常温下浸蚀 15～60 s 可显示碳化物，3 min 后可使 σ 相稍受蚀。在 80℃至沸腾的溶液中侵蚀 2～60 min 碳化物呈暗色，σ 相呈蓝色，铁素体呈黄褐色，奥氏体不受蚀
24	铁氰化钾 30 g；氢氧化钾 30 g；水 100 mL	95℃下使用，使 σ 相着色为红褐色，铁素体为暗灰色，碳化物黑色，奥氏体不受蚀。而室温下使用，σ 相优先受蚀
25	草酸 10 g；水 100 mL	电解浸蚀，6 V，阴阳极间距 25 mm，6 s 后显示出 σ 相边界，15～30 s 显示碳化物，45～60 s 显示晶界
26	NaOH 20 g；水 100 mL	电解浸蚀，20 V，20℃，阴极为不锈钢，5 s 后显示 δ 铁素体边界，并染成棕褐色，效果极佳。在 σ 相和碳化物中，后者优先受蚀
27	氢氧化钾 56 g；水 60～100 mL	1.5～3 V，3～5 s 显示 σ 相（红棕色）和铁素体（浅蓝色）。对奥氏体沉淀硬化钢可以使用 2 V、5 s，铁素体和 σ 相呈暗棕色，α′ 相由棕色至浅蓝色，能显示 Ni（Al、Ti）的边界，$M_{23}C_6$ 浅黄色，奥氏体不受蚀
28	HNO_3 60 ml；水 40 mL	直流 1.1 V，0.075～0.14 A/cm^2，120 s 电解浸蚀后显示奥氏体晶界，但不显示孪晶界，用于奥氏体不锈钢的晶界测量
高锰钢的常用浸蚀剂		
29	水 2 份；盐酸 2 份；H_2O_2	宏观分析浸蚀剂，显示晶粒大小，浸蚀 15～25 s，侵蚀时表面形成一层黑膜，在自来水中冲洗，并尽快用软毛刷去除黑膜，用酒精冲洗，吹干，可喷一层快干的清漆，以保护表面，改善衬度
30	50%盐酸水溶液	60～70℃浸蚀，在水中冲洗干净。宏观分析显示晶粒大小及其他缺陷组织
31	HNO_3 1～6 mL；乙醇 99～94 mL	室温下浸蚀数秒，如表面形成浅的黄褐色膜，用棉球擦去或浸于 10%盐酸水溶液中。显示常规组织
32	Na_2CrO_4 80 g；冰醋酸 420 mL	电解浸蚀，0.03～0.05 A/cm^2，5～10 V，5～10 min，如表面出现波纹状，可选用较高的电流密度及较短的时间，显示晶界及退火、变形孪晶
铝合金的常用浸蚀剂		
33	HF 1 mL；水 200 mL	浸蚀 40～50 s。通用浸蚀剂
34	NaOH 1 g；水 100 mL	擦蚀 5～10 s，适用于 Al-Mg-Si 系列合金，显示晶界局部熔化现象
35	HF 2 mL；HCl 3 mL；HNO_3 5 mL；水 190 mL	浸蚀 8～15 s，不要从表面去除腐蚀产物，显示 Al-Cu、Al-Zn 合金的晶界或晶粒衬度
36	5A 侵蚀剂 20 mL；水 80 mL	使用前新配用，浸蚀 5～10 s，用于 Al-Zn 合金的第二相鉴别及过热组织
37	HF 2 mL；HCl 3 mL；HNO_3 20 mL；水 175 mL	浸蚀 10～60 s，不要从表面去除腐蚀产物，用于 Al-Zn 合金鉴别其热处理状态。在固溶处理时（T4）晶界线及晶粒的衬度差比时效态（T6）明显
38	HBF 4～5 mL；水 200 mL	用作阳极氧化电解液，以 Al、Pb、不锈钢作阴极 20 V，直流 0.2 A/cm^2，40～80 s，在显微镜下用偏光检查效果后再作调整。用于 Al-Si-Cu、Al-Si-Mg、Al-Mg 合金




续表 16.2-7

序号	成分	使用说明
铝合金的常用浸蚀剂		
39	HNO_3 25 mL；水 75 mL	70℃下浸蚀 45 ~ 60 s，适用于显示 Al-Cu 合金固溶处理态的过热，能辨认晶界上微弱的析出物
40	H_2SO_4 20 mL；水 80 mL	70℃下浸蚀 30 s，鉴别第二相，特别是工业纯铝中的 $FeAl_3$ 等
41	H_3PO_4 10 mL；水 90 mL	50℃下浸蚀 1 ~ 5 min，鉴别第二相（Al-Cu、Al-Si 合金）
42	NaOH 2 g；NaF 5 g；水 93 mL	浸蚀 2 ~ 3 min，显示晶界或晶粒衬度（Al-Cu、Al-Zn 合金），区分固溶处理态与时效态，前者更易使晶粒发暗，失去衬度
铜合金的常用浸蚀剂		
43	NH_4OH 20 mL；H_2O_2 8 ~ 20 m；水 10 ~ 20 mL	擦蚀，小于 1 min。是纯铜和黄铜最常用的浸蚀剂，对 α 黄铜有明显的晶粒反差
44	$FeCl_3$ 5 g；HCl 10 ~ 50 mL；水 100 mL	适用于所有铜合金，使黄铜中的 β 相呈暗色。对于 Cu-Pb 合金（包括高 Sn 量的青铜），盐酸宜采用 50 mL
45	$K_2Cr_2O_7$ 2 g；H_2SO_4 8 mL；NaCl 饱和水溶液 4 mL；水 100 mL	适用于很多铜合金，对铜合金的钎焊或其他焊接结构检验很有效，必要时可叠加其他侵蚀剂的浸蚀，NaCl 水溶液可以用几滴盐酸取代
46	CrO_3 的饱和水溶液（每 100 mL 水约 60 g）	能显示各种铜及铜合金的组织，5 ~ 30 s
47	过硫酸铵 10 mL；水 100 mL	用于铜及铜合金的通用浸蚀剂，侵蚀 3 ~ 6 s，显示晶界
钛合金的常用浸蚀剂		
48	HF 1 ~ 3 mL；HNO_3 2 ~ 6 mL；水 1 000 mL	钛合金最常用的浸蚀剂，侵蚀 10 ~ 30 s
49	HF 10 mL；$HNO_3$5 mL；水 85 mL	钛合金的通用浸蚀剂
50	NaOH 6 g；H_2O_2 10 mL，水 60 mL	先将 NaOH 水溶液加热至 80℃，再加入 H_2O_2。能使 α 及 β 相有好的反差，适用于多数钛合金
51	KOH 10 g；H_2O_2 5 mL，水 20 mL	能使 α 相染黑
52	HF 2 mL；HNO_3 4 mL；水 94 mL	显示 Ti-13V-11Cr-3Al 合金的时效组织
硬质合金的浸蚀剂		
53	$K_3Fe(CN)_6$10 g；NaOH 10 g；水 100 mL	擦蚀 120 s 显示 WC；30 s 显示（Ta、Ti、Nb、W）C；3 s 显示 η 相；0.3 s 显示 W_2C
54	$FeCl_3$ 3 g；水 100 mL	新鲜配用，擦蚀试样 10 s
55	H_2O_2 20 mL，水 80 mL	新鲜配用，适用于 TiC-Ni 硬质合金

浸蚀的技术要点如下：

① 适度浸蚀，以刚好能显示组织的细节为度。经验不足，可先轻度浸蚀，经观察后如发现细节尚未显示清楚，再逐次加涂。如浸蚀过度，则需要重新磨抛后再进行浸蚀。

② 浸蚀中止后应立即用清水冲洗，再用酒精冲洗或擦洗样品表面，再用吹风机吹干，防止表面留下水渍。

③ 浸蚀后的样品立即观察，或置于干燥器中，否则易引起样品表面氧化或起锈而产生锈像。

④ 同一组织采用不同的浸蚀剂，会产生不同的观察效果，因此使用前应了解浸蚀剂的性质。

⑤ 对样品主要进行高倍观察。浸蚀程度应浅一些。

2）电解浸蚀显示　对于一些抗蚀性很高的涂覆层或基材，化学浸蚀不易显示基体显微组织时，可采用电解浸蚀的方法解决。电解浸蚀显示的装置及操作过程与电解抛光相同，只是使用的电压较低，许多电解抛光溶液可以作为电解浸蚀液使用。电解浸蚀也可以和电解抛光连在一起进行，操作时只要在抛光后期把电压降至原工作电压的 1/10 左右，再电解数秒或稍长时间即可。

3）着色显示　着色显示法是通过对抛光过的样品表面进行特殊处理，使不同的相具有不同色彩，以增加各相之间的衬度，使观察效果更好的一种显示方法。着色显示法一般都采用氧化或表面镀膜的方法在样品抛光表面形成一层薄膜，依靠薄膜干涉原理，使不同厚度的薄膜产生不同的干涉效果。一般来说，由于不同的相组成与结构不同，薄膜的生长速率就不同，因此膜层厚度也不相同。当光线照射时，从薄膜与样品表面交界处反射的光与由薄膜外表面发射的光束之间相互干涉，膜厚不同，产生的干涉程度也不同，从而使相与相之间区别开来。如果采用白光照明，样品表面上会呈现出丰富的色彩。

几种常用的着色显示法的原理及应用，如表 16.2-8 所列。

表 16.2-8 常用着色显示法的原理及应用

名　称	原理、方法及作用
热染法	将抛光好的试样置于加热的金属板或铅浴中，抛光面朝上，在空气中加热后表面形成氧化物膜，不同的相膜厚不同，得到黑白衬度或彩色衬度，操作简单，但难以实现精确的温度控制，重现性较差。适用于高合金钢、硬质合金、钛合金及磷共晶鉴别
阳极氧化法	经电解抛光后，在较高的电压下，试样表面由于本身氧化形成薄膜，不同的相膜厚不同，从而显示组织，主要用于 Al、Ti、U 及 Zr 等金属及合金，在偏振光下有极佳的显示效果
化学着色法	将试样浸入含偏亚硫酸盐（$X_2S_2O_2$）的水溶液中，除有轻微腐蚀作用外，主要通过化学置换反应或沉积，使试样表面形成一层硫化物或氧化物薄膜而显示组织
真空镀膜法（气相沉积法）	采用锌盐（ZnSe、ZnTe、ZnS 等）在真空（0.1～0.001 Pa）下蒸发，沉积于抛光表面，形成均匀薄膜，扩大各相反光能力的差别，增加衬度，可用于显示钢铁、铝合金等组织中的各相
气态离子覆层（气体离子蒸镀或气体侵蚀）	在专用的气体－离子反应室中进行，试样为阳极，Fe（或 Pb）为阴极，阳－阴极间距 mm≤10，先抽真空至 1×10^{-1} Pa，再充以反应气体（如氧），由于气态离子与试样表面的相互作用，增加了各相之间的衬度
热蚀法	将抛光好的试样置于空气、真空或惰性气体介质中加热至高温，由于晶界或相界原子挥发较快，出现热蚀沟，以此显示内部组织。适用于陶瓷材料，也可显示奥氏体晶粒尺寸
恒电位侵蚀法	保持阳极电位恒定的电解侵蚀法，为实现恒电位，在体系中引入一个参比电极以补偿阳极电位在电解过程的偏移，保持恒定的阳极电位。通过改变恒电位值，参考已知的各相极化曲线，鉴别钢及合金中的各组成相及组织，重现性好，鉴别准确可靠
磁蚀法	利用铁磁性现象显示内部组织，试样要精心制备，最好用电解抛光。将一滴氧化铁胶体滴在试样表面，在磁场作用下，氧化铁微粒重新排列，可显示内部磁畴，磁粉应尽可能细，能鉴别奥氏体钢中少量铁磁相和顺磁相

2 定量金相分析

在大多数情况下，涂覆层及其基材截面或涂履层表面的显微组织形貌观察、分析是定性的。在一些更加深入细致研究的情况下，对显微组织要求进行定量分析，以获得更加准确的信息。例如：定量测量有关显微组织的特征参量如：晶粒尺寸、晶界长度、第二相和脱溶相的大小、形状和分布等，就涉及到定量金相分析。定量金相分析的基础是体视学，即由二维图像外推到三维空间，或者对平面图像进行三维解释的科学。

2.1 定量金相的常用符号及基本公式

定量金相实际上就是利用点、线、面和体积来描述显微组织的定量特征的。因此，对涉及到参数要用约定的符号表示，一些基本符号和组合符号。如表 16.2-9 所列。

表 16.2-9 定量金相的基本和组合符号

基本符号	组合符号
P—点的数目	$P_P=P/P_T$ 特征物落在测试点上的点分数 $P_L=P/L_T$ 单位长度测试线上特征物的数目 $P_A=P/A_T$ 单位测量面积上特征物的数目 $P_V=P/V_T$ 单位测试体积内特征物的数目
L—线的长度	$L_L=L/L_T$ 单位长度测试线上特征物所占的长度 $L_A=L/A_T$ 单位测量面积内特征物的长度 $L_V=L/V_T$ 单位测试体积内特征物的长度
A—抛光面上的面积（平面）	$A_A=A/A_T$ 单位测量面积内特征物所占的面积
S—三维空间内的界面积（曲面）	$S_V=S/V_T$ 单位测试体积内特征物的界面积
N－特征物的数目	$N_L=N/L_T$ 与单位测试线所遇的特征物数目 $N_A=N/A_T$ 与单位测试面积交截的特征物数目 $N_V=N/V_T$ 单位测试体积内的特征物数目

2.2 常用测量方法

定量金相分析常用的方法有比较法和测量法。

（1）比较法

此法是将被测对象与标准图样进行比较，以确定其所属级别，如晶粒度级别，夹杂物级别等。例如：在测定晶粒度时，常采用在 100 倍的显微镜下与 YB/T 5148－1993 中的标准评级图进行比较以确定被测晶粒级别。标准图是按单位面积内的平均晶粒度来分级的，晶粒度级别指数 G 与平均晶粒数 N 的关系为 $N=2^{G+3}$，（其中 N 为放大 100 倍时每 1 mm^2 面积内的晶粒数）。

实际评定时，当被测晶粒尺寸过粗或过细，即在 100 倍下超过了标准图片所包括的范围时，可以用在其他放大倍数下参照图样标准予以评定，再利用表 16.2-10 查出其实际晶粒度。

表 16.2-10 不同放大倍数下晶粒度关系表

图像的放大倍数	与标准评级图编号相同图像的晶粒度级别									
	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9	No.10
25	－3	－2	－1	0	1	2	3	4	5	6
50	－1	0	1	2	3	4	5	6	7	8
100	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
200	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
400	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
800	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16

比较法简单直观，但结果由于测量者的主观因素而造成误差，精确度和再现性差。为提高精度可将标准图复制在透明纸上，再覆盖在金相组织照片上进行比较。

（2）测量法

常用的测量法有计点法、截线法和面积法。

1）计点法 计点法的主要测试工具为标准试验格（图 16.2-4a），测试时可将网格装入目镜内，也可将网格直接覆在投影屏或照片上，此时网点可多一点。如 16、25、49、54 或 100。测试时将格点正好落在被测相内的计作 1，落在被测相边界上的计作 1/2，从而测定 P_p、P_A、N_L 及 N_A 等参量。

2）截线法 截线法也称线分析法，可用于测定显微组织中的线性特征物（如晶界、相界等），测试工具有各种类型的已知长度的测试线（图 16.2-4b、c）。测量时，将已知长度的测试线任意置于被测物上，数出与单位长度测试线相交的被测物点数 N_L，或者测出测试线与被测物界面的交点 P_L。也可在目镜内利用有标度的直线直接读出单位测量线上被测物所占的截线长度 L_L。

3）面积法 采用面积法进行分析时，用求积仪求出被测相的总面积，或在照片上剪下被测相，用称重法求出被测相所占的面积，用心测定 A_A。

在国家标准 GB/T 15749—1995 中，对定量金相手工测定方法作了具体规定，可作为日常检验的依据。

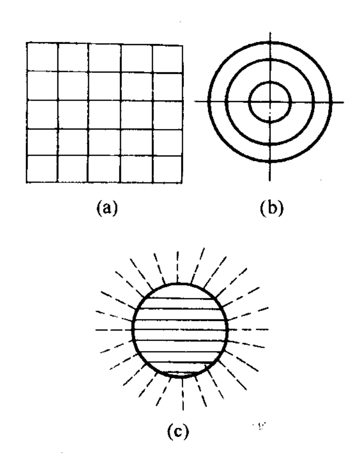


图 16.2-4 定量金相测试工具

2.3 定量金相计算公式及其应用

$$V_V = A_A = L_L = P_P \quad （量纲为 1） \qquad (16.2\text{-}1)$$

表示通过样品任一截面上被测物相的体积比、面积比、长度比和点数比是相等的。例如在图 16.2-5 中，整个网格中任意分布的小正方形的总面积占网格面积的 20%，即 $A_A = 0.20$，仔细测量可得出 $L_L = P_P = 0.2$。

$$S_V = (4/\pi)\ L_A = 2P_L \quad （量纲 1/L） \qquad (16.2\text{-}2)$$

图 16.2-5 A_A、L_L 与 P_P 相等性示意

表示单位被测体积内相的界面面积与单位测试面积内被测相的长度或单位长度被测线上被测相的数目之间的关系，亦即 S_V 和 L_A 均可通过测量 P_L 求出。

测定 P_L 时，可使用图 16.2-4b 所示的测量圈，图中三个圈的周长之和为已知数，即测试线长 L_T。当测量某一相在样品中单位体积的表面积 S_V 时，即通过数出测试圈与相界相交的次数 P，用 $P_L = P/L_T$，求出 P_L，再由公式 $S_V = 2P_L$，算出相应的 S_V 值。

在研究样品表面上的线性组织时，常需知道单位测试面积中特征物的长度 L_A。如研究晶界腐蚀时，需要知道单位面积上的晶界长度。这时只要测定 P_L 值，便可通过公式 $L_A = T/2P_L$ 计算出 L_A 值。

$$L_V = 2P_A \quad （量纲为 1/L^2） \qquad (16.2\text{-}3)$$

表示单位测试体积内线性特征物的长度与测量面积上特征物数目之间的关系。

实际中，线性组织有位错线、针状析出相、细条状夹杂物等，欲测量它们的 L_V 值时，可以通过在测试平面上测试与此平面相交的线性特征物的交点数，得出 $P_A = P/T_A$，再用公式 $L_V = 2P_A$，计算出 L_V 值。

$$P_V = (L_V \times S_V)/2 = 2P_A P_C （量纲 2/L^3） \qquad (16.2\text{-}4)$$

表示单位体积中被测相的点数与单位长度及单位面积上被测相的测定值之间的关系。

作为一个基本量，P_V 是指样品体积中的点单元。但是，除非这种点单元具有一定的尺寸，否则用光学显微镜便不易测量，需要用电镜解决。

2.4 定量金相数据的统计分析

在进行定量金相分析时，通常只测量一定数目的分析对象，而不是进行全部测量，而且，任何一个物理量的测定都不可避免地会产生偏差，即测量值 X 与真值 μ 之间有一定的差值。因此，就需要对所测结果进行适当的数据处理，从分散的测试数据中找出具有代表性的特征值。同时还要说明所测对象在某一置信度下的真值范围，以及评定测量的精确度与准确度。下面简要介绍定量金相分析时常用的几个重要特征值。

1）算术平均值 $\bar{x}$ 是对某一参量进行多次测量后，所得数据 x_1、x_2、$\cdots x_n$ 的平均值，即

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \cdots + x_n}{n} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i \qquad (16.2\text{-}5)$$

该值代表测量结果的平均水平。一般情况下 $\bar{x}$ 仍是随机参量，当测量次数足够多时，定可以近似作为被测参量的真值。

2）标准偏差 σ 标准偏差 σ 以称为均方误差，在有限测量次数下定义为：

$$\sigma^2(x) = [\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})]^2 \qquad (16.2\text{-}6)$$

或

$$\sigma(x) = [\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})]^{1/2} \qquad (16.2\text{-}7)$$

σ 的量纲与 $\bar{x}$ 相同，但它并不是测量值的具体误差，只是代表数据的分散性，即 σ 越大。表示数据越分散，反之，则说明数据分散性小。

3）离差系数 C_V 离差系数 C_V 又称为相对标准偏差，是指统计变量的标准偏差 σ 与其平均值 $\bar{x}$ 之比，即

$$C_V = \frac{\sigma}{\bar{x}} \qquad (16.2\text{-}8)$$

C_V 是无量纲参量，其意义与 σ 相近，是反映测量数据波动的相对量，C_V 值越小，则相对波动越小。

4）绝对误差 Δ 与测量精度 ε 绝对误差 Δ 是指算术平均值 $\bar{x}$ 与真值 μ 之差的绝对值。即 $\Delta = |\mu - \bar{x}|$。由于 μ 是统计变量，其值并不可知，因此不可能按其定义算出 Δ 值。根据统计分析推导得知，绝对误差 Δ 与测量次数 n 及标准偏差有关，n 越大，σ 越小则绝对误差越小。同时也与人们对实验数据要求的置信度有关，通常要求的置信度为 95%，在该置信度下，测量的绝对误差约为

$$\Delta = \frac{t\sigma}{(n-1)^{1/2}} \tag{16.2-9}$$

式中，t 是随测量次数而变化的系数，t 值可以从表 16.2-11 中查得。

表 16.2-11 置信度为 95%时的 t 值

测量数 n	3	4	5	6	7	8	9	10	14	20
T 值	4.303	3.182	2.776	2.571	2.447	2.365	2.306	2.262	2.160	2.093

实际工作中难以绝对误差值来判断两组数据的优劣，因此更多采用相对精度（或相对误差）ε 来表示可测量精度。ε 的数学表达式为

$$\varepsilon = \frac{\Delta}{\bar{x}} \tag{16.2-10}$$

根据绝对误差和相对精度表达式，可求得测量精度，反之，也可根据所要求的精确程度来确定应该测量的次数。

5）正态分布　在定量金相分析过程中，多数情况下所测得的数据的概率密度分布符合正态分布函数规律，其表达式为

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} e^{-\frac{(x-\bar{x})^2}{2\sigma^2}} \tag{16.2-11}$$

式中，σ 为均方根误差，$\bar{x}$ 为算术平均值。

正态分布函数的图形如图 16.2-6a 所示，并具有如下特征：

① 函数曲线所包围的面积为 1，故在曲线的任意区间下方的面积表示测量偏差落在该区间内的几率。可以看出，出现大偏差的几率比小偏差的低，正负偏差几率相等。

② 曲线具有拐点，拐点的位置在 ± σ 处，不同 σ 值下曲线的形态如图 16.2-6b 所示。由图可见，σ 大时曲线比较平坦，即数据比较分散。

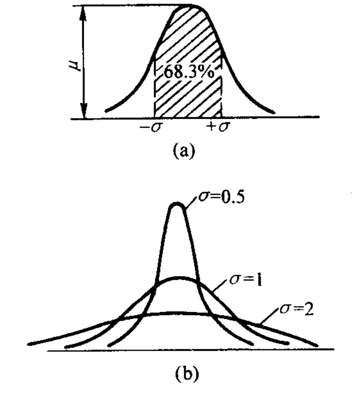


图 16.2-6　概率密度分布曲线

③ 测量偏差的区间与数据在该区间内出现的几率有确定的关系，通常称为置信区间和置信几率（置信度）。不同置信区间内的置信度大小如表 16.2-12 所列，测量偏差落入 ± σ 区间的置信度为 68.3%，而测量偏差落入 ± 2σ 区间内的置信度为 96%。

表 16.2-12 不同测量偏差区间（置信区间）的置信度

置信区间	±0.67σ	±1.0σ	±1.69σ	±2.0σ	±3.0σ
置信度（%）	49.7	68.3	95.0	95.4	99.7

2.5 自动图像分析仪

采用定量金相分析技术，用人工的方法对显微组织进行测试分析既费工又费时，而且人为误差较大，分析精度较低，因此实际应用较少。近二十几年来，发展了自动图像分析仪，它可以从光学显微镜、扫描电镜和透射电镜上接收图像。并利用计算机处理图像信息，包括几何信息（尺寸、数量、形貌、位置）和色彩信息。它既可测出样品表面的 P_A、P_L、N_L、N_A、N_V 等数据，还可以直接计算出三维组织特征参量，并自动完成数据的统计处理，获得大量的准确数据，而且测量速度快、精度高，从而大大地节省了人工和时间。

自动图像分析仪一般包括三部分设备：输入设备、中心处理机和输出设备。输入设备包括成像系统和光电扫描器，其主要任务是完成图像的光电信号转换。中心处理机主要包括图像信号存储、测量、处理和计算等装置，以完成图像分析工作。输出设备主要有分析结果的记录、打印和摄录像装置。可见，自动图像分析仪实质上是一种把光电扫描技术和电子计算机、电视以及显微镜系统相结合而构成的显微图像定量分析装置。

自动图像分析仪的测量是在二维平面上进行的，但是通过体视学和数学形态学方法的处理可以把二维平面上的测量结果和三维空间的显微结构联系起来。因此，目前的自动图像分析仪都是按照体视学或数学形态学原理进行设计，并变为具体操作程序，不熟悉这些基本理论并不影响仪器的操作使用。

自动图像分析仪是靠灰度或边界来辨认组织的，因此它对样品的制备要求很高。样品表面的非正常现象，如残留磨痕、粘附物、侵蚀过度或不足等都会引起测量误差。尽管在软件设计时已考虑了这些影响因素，但误差仍不可避免，有时还相当严重。因此为了提高自动图像分析仪的测量精度。除了配备高分辨率的显微镜外，还必须保证良好的制样质量。

编写：王从曾（北京工业大学）



第 3 章　涂覆层组织及表面形貌的电子显微分析

涂覆层表面形貌的光学显微分析由于受到光学显微镜的放大倍数及分辨率的限制，一般局限于 1 000 倍以下，要求更细微的分析必须借助于电子显微镜。电子显微镜以波长很短的电子束作为光源，具有很高分辨率和放大倍数，已成为涂覆层表面形貌分析的重要工具。除常用的透射电子显微镜和扫描电子显微镜外，又发展了可以直接观察表面原子组态的现代显微分析技术，如场离子显微镜、扫描隧道显微镜、原子力显微镜等，使材料表面分析技术更加丰富和完善。各种电子（离子）显微镜的特点与应用如表 16.3-1 所列。

表 16.3-1　各种电子（离子）显微镜的特点与应用

名　称	分析原理	检测信号	样　品	应　用
透射电子显微镜（TEM）	透射电子像分析表面形貌，电子衍射谱分析结构	透射电子和衍射电子	薄膜和复型膜	1. 形貌分析（显微组织，晶体缺陷） 2. 晶体结构分析 3. 成分分析（配附件）
高压透射电子显微镜（HVEM）	通过透射电子像分析表面形貌，电子衍射谱分析结构	透射电子和衍射电子	薄膜和复型膜	1. 形貌分析（显微组织，晶体缺陷、结构像、原子像） 2. 结构分析 3. 成分分析（配附件）与电子结构分析
扫描电子显微镜（SEM）	入射电子激发二次电子，电子吸收和背散射	二次电子，吸收电子和背散射电子	固体	1. 形貌分析（显微组织，断口形貌、三维立体形态） 2. 成分分析（配附件） 3. 断裂过程动态研究 4. 结构分析（配附件）
扫描透射显微镜（STEM）	电子透射与衍射	透射电子和衍射电子	薄膜和复型膜	1. 形貌分析（显微组织，晶体缺陷等） 2. 晶体结构分析 3. 成分分析（配附件）与电子结构分析
场发射显微镜（FEM）	场致电子发射	场发射电子	针尖状（电极）	1. 晶面结构分析 2. 晶面吸附、扩散和脱附等分析（分辨率一般可达 2～3 nm，最高小于 1 nm）
场离子显微镜（FIM）	场电离	正离子	针尖状（电极）	1. 形貌分析（直接观察原子排列组态、即结构像、晶体缺陷像） 2. 表面缺陷、表面重构、扩散等分析（分辨率可达 0.25 nm）
原子探针-场离子显微镜（AP-FIM）	场蒸发	正离子	针尖状（电极）	1. 用途同（FIM） 2. 确定单个原子（离子）种类 3. 元素分布研究（如晶界、相界元素分布）
扫描隧道显微镜（STM）	隧道效应	隧道电流	固体（具有一定导电性）	1. 表面形貌与结构分析（表面原子三维轮廓） 2. 表面物理与表面化学研究
原子力显微镜（AFM）	样品表面原子与探针间作用力和隧道电流的关系	隧道电流	固体（导体、半导体、绝缘体）	1. 表面形貌与结构分析（表面原子三维轮廓） 2. 表面原子间力与表面力学性质的关系

1　透射电子显微分析

1.1　透射电子显微镜的样品制备

由透射电子显微镜的工作原理可知，供透射电镜分析的样品必须对电子束是透明的，通常样品观察区域的厚度以控制在约 100～200 nm 为宜。此外，所制得的样品还必须具有代表性，以真实反映所分析材料的某些特征，如已产生影响则必须知道影响的方式和程度。因此，透射电子显微镜的样品制备是一个涉及面很广的复杂问题，使用的方法也很多，大致可以分为间接样品和直接样制备。

（1）间接样品制备

间接样品制备也称为复型，是将样品表面的形貌复制于某种薄膜上而获得的。利用这种样品在透射电镜下成像即可间接反映原样品的表面形貌特征。复型材料应具备如下特性：

1）复型材料本身应“无结构”或非晶态。

2）有足够的强度、刚度和良好的导电、导热及耐电子轰击性能。

3）复型材料的分子尺寸应尽量小。常用的复型材料为非晶碳膜和塑料薄膜。按制备方法，复型主要分为一级复型、二级复型和萃取复型。

一级复型是将复型材料直接涂覆或沉积于样品表面而形成薄膜。塑料一级复型的优点是制作简便，不破坏样品表

面，缺点是衬度差，易被电子束烧蚀和分解。碳一级复型的优点是分辨率高（约2～5 nm），耐电子束照射好，其缺点是制备过程复杂，碳膜不易分离。结合二者的优缺点，较为常用的是塑料-碳二级复型。

塑料-碳二级复型的制作过程如图16.3-1所示。具体步骤为：

① 在样品表面滴一滴丙酮，将A.C纸（醋酸纤维素薄膜）覆盖其上压实。

② 将干燥后的一级复型剥离，并将复制面向上平整地固定在玻璃片上。

③ 将固定好复型的玻璃片置于真空镀膜室中进行斜向沉积重金属和垂直喷碳。

④ 将要分析的区域剪成 ϕ3 mm小块，置入丙酮中使A.C纸溶解。

⑤ 待A.C纸和石蜡溶解干净后将碳膜取出。

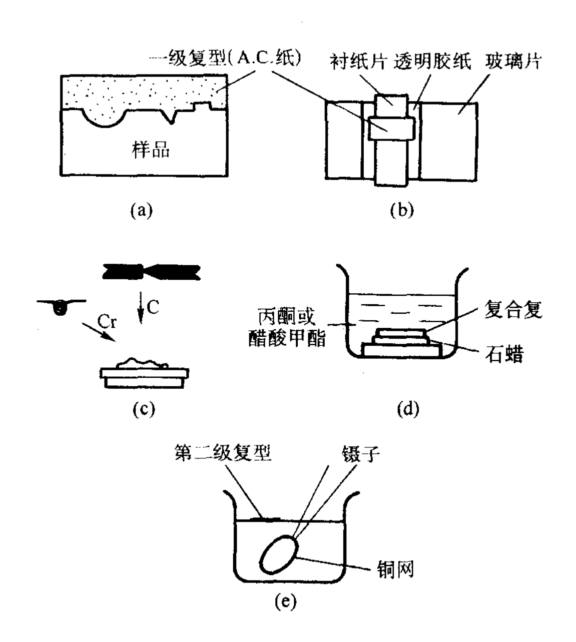


图16.3-1　塑料-碳二级复型的制作过程示意图

萃取复型是在使复型膜与样品分离时，将样品表面欲分析的颗粒抽取下来并粘附在复型膜上的复型方法。虽然复型材料不是原始材料，但粘附的颗粒都是真实的，因此萃取复型是一种半直接样品。

(2) 直接样品的制备

直接样品是指在待分析的材料上直接取样，一般称为薄膜样品。薄膜样品的制备方法一般分为以下几步：

① 利用电火花切割或低速砂轮切割等方法，从大块试样上切下厚度为0.2～0.4 mm的薄片。

② 从薄片两侧均匀地磨去切割损伤层，直至获得厚度为0.1mm左右，直径为 ϕ3 mm的小圆片。

③ 从圆片的一侧或两侧将圆片中心区域预减薄至数μm。

④ 将预减薄的样品最终减薄至100～200 nm。最终减薄常采用两种方法，即电解抛光和离子溅射。双喷电解减薄装置及其工作原理如图16.3-2所示。电解抛光时，将预减薄的小圆片夹在塑料夹具内作阳极，电解液从两侧以一定的速度喷向试样，侵蚀后会在薄片中心形成具有楔形边缘的小孔。刚出现小孔时，其边缘厚度很薄，对电子束常是透明的，可供电镜观察。

离子减薄装置及工作原理如图16.3-3所示，它是利用高能离子轰击样品表面，使表面产生溅射效应，从而使样品减薄的方法。该方法可获得较大面积的减薄区域，表面质量好，但设备复杂，减薄速度慢，一般需几十小时才能完成，且减薄后期阶段难于掌握。

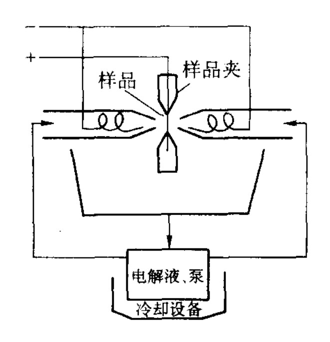


图16.3-2　双喷电解减薄装置示意图

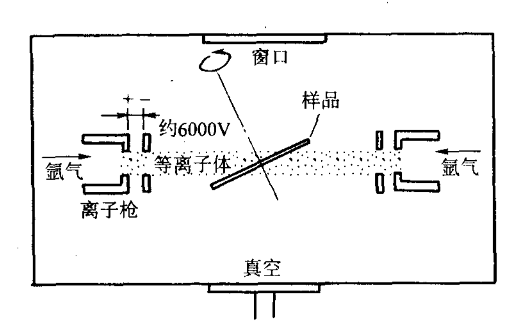


图16.3-3　离子减薄装置示意图

1.2　透射电镜成像操作及像衬度

(1) 成像操作

1) 明场成像和暗场成像　在透射电镜中，穿越样品的电子束可以分为两类，一类为直射电子束，一类为散射电子束，成像时既可以选直射电子，也可以选部分散射电子。选用直射电子形成的像称为明场像，选用散射电子形成的像则为暗场像。这种成像电子的选择是通过在物镜背焦面上插入物镜光栏来实现的。图16.3-4a和b分别是晶体样品明场成像和暗场成像的光路原理图。

2) 中心暗场成像　在图16.3-4b所示的暗场成像条件下，由于成像电子束偏离子透射电镜的光轴而造成较大的像差，且在成像时难以聚集，成像质量较差。所以，为了获得高质量的暗场像，通常采用“中心暗场成像”，即将入射电子束反向倾斜一个相应的散射角度，而使散射电子沿光轴传播。对晶体样品，若明场成像时（HKL）晶面组恰好与入射方向交成精确的布拉格角 θ，而其余晶面组均与衍射条件存在较大偏差，此时除直射束外只有一个强的衍射束，即（HKL）衍射束，构成所谓的“双光束条件”。在此条件下，通过束倾斜，使入射束沿原先的（HKL）衍射束方向入射，即将中性斑点移至（HKL）衍射斑点的位置。此时，（HKL）晶面组将偏离布拉格条件，而（$\bar{H}\bar{K}\bar{L}$）晶面组与入射束交成精确的布拉格角，其衍射束与光轴平行，正好通过光栏孔，而直射束和其他衍射束均被阻挡，如图16.3-4c所示。

(2) 像衬度

透射电镜的像衬度与所分析样品的组织结构，所采用的成像操作方式和成像条件有关。总的来说，透射电镜的像衬度来源于样品对入射电子束的散射。当电子波穿越样品时，其振幅和相位都将发生变化，这些变化都可以产生像衬度。因此，透射电镜衬度从根本上讲可分为振幅衬度和相位衬度。多数情况下，这两种衬度对同一幅图像都有贡献，只不过有主有次而已。对于振幅衬度，可分为两个基本类型即质



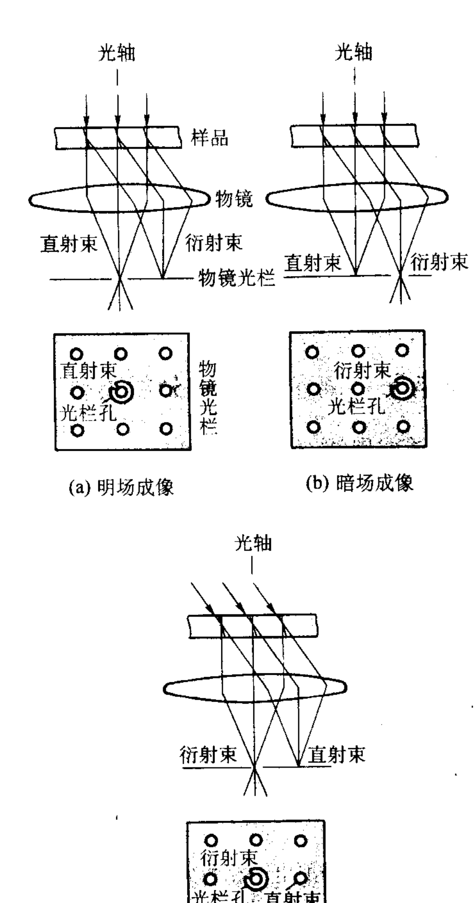


图 16.3-4 成像操作光路原理图

厚衬度和衍射衬度，它们分别是非晶体样品衬度和晶体样品衬度的主要来源。

1）质厚衬度 质厚衬度即质量、厚度衬度，它来源于电子的非相干弹性散射。当电子穿越样品时，通过与原子核的弹性作用被散射而偏离光轴，弹性散射截面是原子序数的函数。此外，样品厚度增加，将导致更多的弹性散射。所以，样品上原子序数较高或样品较厚的区域将使更多的电子散射而偏离光轴，如图 16.3-5 所示。由图可见，由于物镜光栏的作用，偏离光轴一定程度的散射电子将不能进入像平面，使落在像平面上相应区域的电子数目减少，原子序数较高或样品较厚区域在荧光屏上显示为较暗的区域。显然，在暗场条件下，样品上较厚或原子序数较高的区域在荧光屏上显示为较亮的区域。

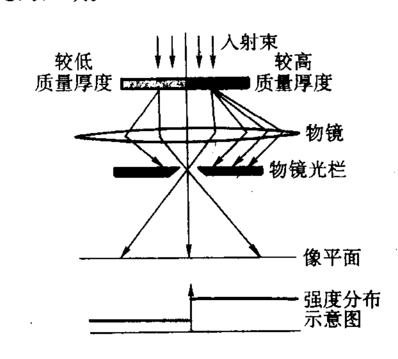


图 16.3-5 厚度衬度成像原理图

质量衬度受到透射电镜光栏孔径和加速电压的影响，当光栏孔径较大时，有较多的散射电子参与成像，图像亮度增加，但衬度下降。降低加速电压，散射角和散射截面将增大，较多的电子被散射到光栏孔以外，此时衬度提高，但亮度下降。

2）衍射衬度 由样品各处衍射束强度的差异而形成的衬度称为衍射衬度，简称衍衬。影响衍射强度的主要因素是晶体取向和结构振幅。对没有成分差异的单相材料，衍射衬度是由样品各处满足布拉格条件的差异而造成的。在形成显示质厚衬度的暗场像时，可以利用任意的散射电子，而在形成显示衍射衬度的明场或暗场像时，为获得高衬度的图像，总是通过倾斜样品台而获得双束条件，即在选区衍射谱上除强的直射束外只有一个强衍射束。图 16.3-6 为晶体样品中具有不同取向的两个相邻晶粒在明场成像条件下获得衍射衬度的光路原理图。图中，在强度为 I_0 的入射电子束照射下，A 晶粒的（HKL）晶面与入射束间的夹角正好等于布拉格角 θ，形成强度为 I_{HKL} 的衍射束，其余晶面均与衍射条件存在较大偏差。于是，在明场条件下，像平面上与 A 晶粒对应区域的电子束强度为 $I_A \approx I_0 - I_{HKL}$ 而与 B 晶粒对应区域的电子束强度为 $I_B \approx I_0$。反之，在暗场条件下，只让衍射束 I_{HKL} 通过光栏孔参与成像，则 $I_A \approx I_{HKL}$，$I_B \approx 0$。由于荧光屏上像的亮度取决于相应区域的电子束的强度，因此，若样品上不同区域的衍射条件不同，图像上相应区域的亮度也将不同，这样在图像上便形成了衍射衬度。

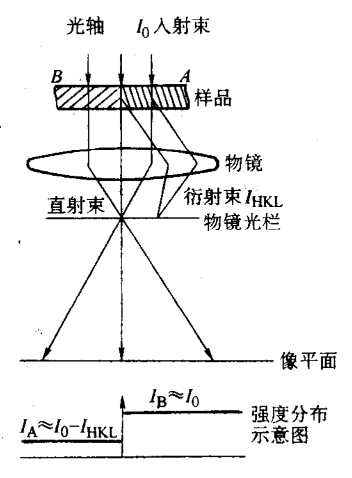


图 16.3-6 衍射衬度成像原理图

1.3 透射电镜在显微分析中的应用

1）精细组织结构分析 透射电镜观察显微组织的基本特点是分辨率高，对于光学显微镜无法辨认的组织，如钢中的极细珠光体，上、下贝氏体，马氏体回火组织，过饱和固溶体时效分解的第二相以及涂覆层中的极细组织，在透射电子显微镜下都能获得清晰的辨认。

2）晶体缺陷衍衬分析 晶体缺陷都会破坏点阵周期性的结构，都将导致其所在区域的衍射条件发生变化，使得缺陷所在区域的衍射条件不同于正常区域的衍射条件，从而显示出相应的衬度。例如，位错在明场中通常显示为暗线；而层错在平行于样品膜面时，显示为均匀的亮区或暗区，当层错面倾斜于样品膜面时，显示为平行于层错与样品上、下膜面交线的亮、暗条纹；对于界面，透射电镜更是对其研究的有力工具。通过电子衍射和衍衬分析，可以精确测定界面两侧晶体的位向关系，界面相对于晶体的位向，观察界面的精细结构，如界面台阶，界面位错等。

3）原位观察　利用相应的样品台和辅助装置，在透射电镜中可进行原位观察。如利用加热台加热样品观察其相变过程，利用应变台拉伸样品观察其形变和断裂过程。

4）会聚束衍射分析　会聚电子束衍射采用的是会聚的束斑直径很小（约10～100nm）的入射束，用它可以获得局部区域的信息。会聚束电子衍射已成为现今进行微区分析的重要技术，在许多方面发挥出独特的优势，如测定样品薄膜厚度、微区晶体学取向、点阵常数、结构因子、晶体的对称性等。

5）高分辨电子显微术　高分辨电子显微像利用的是相位衬度，即利用电子束的相位变化，由两束以上电子束相干成像，在电子显微镜分辨率足够高的情况下，所用的电子束越多，图像的分辨率高，可以观察到原子尺度的信息。相位衬度的解释相当复杂，其原因是它对许多因素敏感，样品的厚度、取向或散射因子的微小变化以及物镜在聚焦和像差上的变化都会引起图像变化。正因如此，相位衬度可用于薄样品的原子结构成像。高分辨成像时，往往在不同的离焦量下都能获得清晰的图像，但图像的细节随离焦量而变化。为了使图像尽可能地反映物质的结构，并不是在正焦状态下拍摄，而是需要一定的欠焦量。当样品足够薄（满足“弱相位体”近似），在适当的成像条件下，像的衬度与样品的电势投影成比例，作为一级近似，多光束像的解释有很强的直观性。在不满足弱相位体近似的情况下，要对图像做正确的解释，则需借助计算机作细致的模拟。

6）透射电镜的局限性　透射电镜的不足之处是视域小，并不能取代光学显微镜，只是光学显微镜的进一步发展。因此，为了正确全面地进行显微分析，应先进行光学显微分析，对组织先有一个全貌了解，然后有针对性地应用电镜进行分析研究。此外，透射电镜的制样过程复杂、成本高，也限制了它的应用。

2　扫描电子显微镜在显微组织分析中的应用

扫描电镜具有如下特点：①放大倍数范围宽，可在20倍至数10万倍范围内连续调节；②分辨率高，在较好的条件下分辨率可达2～3 nm；③景深大，成像立体感强；④可提供多种电子图像，如二次电子像、背散射电子像及吸收电子像等，从而获得样品表面的形貌衬度，原子序数衬度及成分等信息；⑤配备能谱仪、波谱仪后可进行微区成分分析。因此，在显微组织分析中得到愈加广泛的应用。

1）表面形貌及断口的观察分析　由于上述特点，扫描电镜是分析研究涂覆层表面形貌、微粉、细丝以及断口表面形态的极好工具。分析前，将样品切成规定的尺寸，表面要彻底清洗干净，对于不导电的样品，当电子加速电压不够高时，要在表面喷镀一层金膜或碳膜。再将制备好的样品用导电胶固定在载物台上即可进行观察。分析时，允许在很宽的放大倍数范围内连续观察，先低倍大视场观察，再对某些感兴趣的部位进行高倍观察分析，以显示表面或断口形貌的细节特征。

2）涂履层或基体的显微组织观察　扫描电镜几乎能代替光学显微镜的全部分析工作（色泽与透明度鉴别除外），并且，可充分利用扫描电镜景深大的特点，获得其他显微镜无法显示的组成相的三维立体形态，为分析组成相形成机理及其三维立体形态特征提供了一种有效的方法。可将规定尺寸的块状样品直接置于电镜下观察。对于金属材料，其抽样方法与光学金相分析大致相同，侵蚀程度要适当加深。对不导电的材料，表面应进行喷金或喷碳处理。由于成像原理不同，故像的衬度与金相显微镜下观察到的有所差异。例如，利用二次电子像观察时，钢中铁素体呈暗色，而晶界为白亮色，利用背散射电子成像时，可显示较好的成分衬度，原子序数高的区域图像为亮色，而轻元素区域呈暗色，因而还可从图像上定性判定各区域的成分分布，但背散射电子像的清晰度较差。

3）动态观察分析　在扫描电镜中，由于样品室空间较大，样品台的设计和转换比较灵活，因而在样品台上可以附加某些装置，如拉伸仪，加热、冷却装置等。所以在扫描电镜中配合电视摄像机可以很方便地进行样品的原位动态分析与记录。用张力台可研究涂覆层韧性、脆性及破坏过程；用加热台可以进行动态观察，分析低熔点物相随温度升高时结晶组织形貌的变化，以分析相变机理；用冷却台可研究脆断机理等。

3　其他电子（离子）显微分析方法

3.1　扫描透射电镜（STEM）分析

扫描透射电镜是将扫描电子技术应用到透射电镜中而构成的。扫描透射电镜和一般透射电镜的基本区别在于：普通透射电镜是使用相对位置静止的高能电子束形成的束斑对样品进行观察的，而扫描透射电镜是用束斑更小的电子束（约10 nm左右）依次扫描所研究区域以产生电子像。与一般透射电镜相比，扫描透射电镜具有如下优点：①它能把从样品中得到的信息电子化，可使用电子学信号处理和计算机技术降低噪声干扰，提高图像质量；②当以透射方式进行晶体缺陷观察和分析时，它可从较厚的样品内得到图像；③因为它的放大倍数是由扫描距离比得到的，故可以用离轴电子束产生高分辨率的暗场像；④成像方式对电子衍射及其他成像都有更好的适应性。

表面形貌的扫描透射电子显微分析是综合了扫描电镜和普通透射电镜的原理和特点而出现的一种新形分析方式。在普通的透射电子显微分析中所讨论的图像衬度原理，如质量、厚度衬度原理、衍射衬度原理等，原则上都可以用来解释扫描透射图像。目前商品仪器的扫描透射成像分辨率比普通透射电镜成像分辨率低，图像清晰度也较差。

扫描透射电镜不仅可提供与普通透射电镜相似衬度的图像，还可以对样品中10～20 nm微区进行电子衍射，在扫描透射电镜的基础上，结合电子能量损失谱和X射线能谱分析，获得相应相域的晶体结构和化学成分资料，这种组合的显微镜称为分析电子显微镜（AEM）。分析电子显微镜是一种多功能仪器，能同时进行同一个显微区域的微观形貌观察，晶体结构分析和化学成分分析。

3.2　扫描隧道显微镜（STM）分析

1）工作原理　扫描隧道显微分析技术的理论依据是电子的隧道效应。量子力学认为，金属中的自由电子以电子波的形式向表面传播，遇到边界时，一部分被反射，而另一部分则可透过边界，从而形成金属表面上的电子云。当金属A和金属B靠的很近（小于1 nm）时，两金属表面的电子云将相互渗透，这种现象被称为电子隧道效应。若在两金属中加上小的电压，两金属间便出现电流，称为隧道电流。

扫描隧道显微镜以原子尺度的极细探针（针尖）及样品表面作为电极，当针头与样品表面非常接近（约1 nm）时，在偏压作用下产生隧道电流。隧道电流强度随针尖与样品间距（s）成指数规律变化；s减小0.1 nm，隧道电流则增大10～1 000倍。图16.3-7所示为扫描隧道显微镜的工作原理示意图，固定在压电陶瓷传感器（三维扫描控制器）上的探针可沿样品表面在x，y两个方向扫描；而依据探针在扫描过程中沿z方向（垂直于样品表面）是否产生位移而分为恒电流和恒高度两种工作方式。



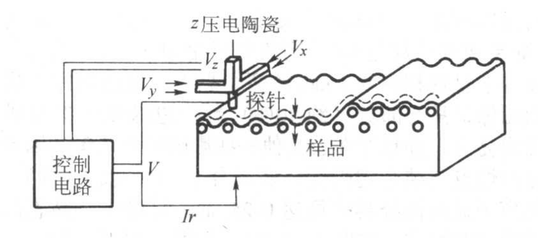


图 16.3-7　扫描隧道显微镜工作原理示意图
（恒电流模式）

恒电流工作方式：在沿表面上扫描过程中反馈电路接受由于样品原子排列变化（或样品表面的起伏变化）引起的电压信号变化而驱动压电陶瓷伸缩，使探针沿 z 方向上下移动，以保持隧道电流在扫描过程中恒定不变。通过记录扫描过程中针尖位移的变化（包括 z，x，y 方向），即可得到样品表面三维显微形貌图，如图 16.3-8 所示。

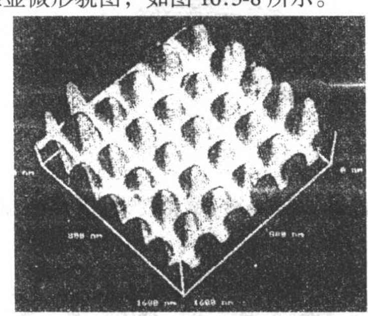


图 16.3-8　典型的 STM 显微形貌图
（GaAs 表面原子阵列像）

恒高度工作方式：沿表面扫描过程中，探针保持在一定高度，而随样品的表面起伏变化，隧道电流则不断变化。通过记录扫描过程中隧道电流的变化，也可得到样品表面的三维形貌图像。恒高度工作方式获取显微图像较快（1s），能有效地减少噪声和热漂移对隧道电流信号的干扰，提高分辨率，但只能适用于表面为原子尺度光滑的样品，否则将使探针损坏。恒电流工作方式可用于表面起伏较大样品的观察，是扫描隧道显微镜常用的工作方式。

影响扫描隧道显微分析图像分辨率的主要因素是探针针尖的尺寸、形状及化学同一性和样品的表面状态。针尖越细，分辨率越高，若针尖尖端只有一个稳定的原子，则能够获得原子级分辨率的图像。样品表面要求十分清洁，不能存在任何污染或氧化，因此，多在超高真空环境下进行金属样品表面的分析研究。对半导体样品的要求与金属相同。扫描隧道显微镜不能直接分析陶瓷等绝缘材料样品，但可将样品制成薄膜均匀地覆盖在导电性较好的衬底上或在样品表面覆盖一层导电膜。目前探针针尖相对于样品的运动，在 z 方向上其范围可达 1 μm 以上，在 x，y 方向上扫描范围可达 125 μm × 125 μm。

2）扫描隧道显微分析的特点及应用　与其他表面形貌分析技术相比，扫描隧道显微分析具有如下特点：

① 具有原子尺度级的高分辨率。

② 可实时获得样品的表面三维图像。

③ 可在真空、大气、常温、高温等不同环境下工作，甚至可将样品浸入水或其他溶液中。

④ 与透射电镜相比，扫描隧道显微镜结构简单、成本低廉。

扫描隧道显微镜主要用于金属、半导体和超导体等的表面几何结构与电子结构及表面形貌分析，可直接探测样品具有周期性或不具有周期性的表面结构，表面重构和结构缺陷等。与大气扫描隧道显微镜相比，超高真空扫描隧道显微镜可以原位观察，分析表面吸附和催化，研究表面外延生长和界面状态等，还可以在高温下观察分析相变及上述各种现象的动力学过程。同时扫描隧道显微镜的问世还促进了纳米科学与技术的发展。

扫描隧道显微镜的局限性：不能探测样品表面以下的涂层信息，无法直接观察绝缘材料，探针扫描范围小，探针质量依赖于操作者的经验等。

3.3　原子力显微镜分析

原子力显微镜（AFM）也称为扫描力显微镜，是针对扫描隧道显微镜不能直接观察绝缘材料表面形貌问题，而在其基础上发展起来的又一种新型表面分析仪器。

原子力显微镜的结构及工作原理如图 16.3-9 所示。图中 A 是待测样品，B 是探针，C 是扫描隧道显微镜的针尖，D 是微杠杆，又是 STM 的样品，E 为使微杠杆发生周期振动的调制压电晶体，用于调节隧道间隙。样品 a 固定在三维压电晶体驱动器（AFMSF）上，由驱动器进行 x，y 方向扫描和 z 方向控制。针尖 B 上的原子与样品 A 表面一原子相互作用力（静电力、范氏力等）与 B、A 间的距离具有某种比例关系。当针尖 B 沿 A 表面扫描时，通过反馈电路将这个力维持在一个恒定值，因而微杠杆将随着样品表面的起伏而产生变形，即沿 z 方向运动，从而保持针尖 B 与 A 表面距离不变。作为 STM 的分析样品，微杠杆的变形（z 方向运动）导致其与针尖 C 的间距变化，从而获得样品 A 表面原子尺度三维结构图像。

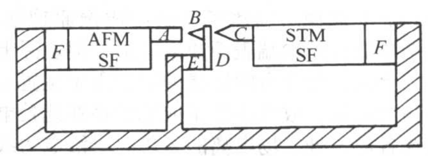


图 16.3-9　原子力显微镜工作原理图

用原子力显微镜不仅可以获得绝缘体以及半导体、导体材料表面的原子级分辨率图像，还可以测量、分析样品表面纳米级力学性质，如表面原子间力，表面的弹性、塑性、硬度、粘附力、摩擦力等。

3.4　场发射显微镜分析

场发射显微镜的原理及技术基础是场致电子发射。场发射显微镜的结构及工作原理如图 16.3-10 所示，主要由场发射电极（样品）及显示荧光屏构成。荧光屏 S 由玻壳窗口内壁蒸涂一层透明导电膜，然后涂覆荧光粉制成，导电层与电极 A 相连作为阳极。A 与阴极 K 间加正电压，从阴极（样品）尖端表面不同部位的场致发射电子沿电场方向运动（阴极尖端表面为球面形，则电子沿同心球半径方向运动），在荧光屏上形成显示阴极尖端场发射能力的图像。

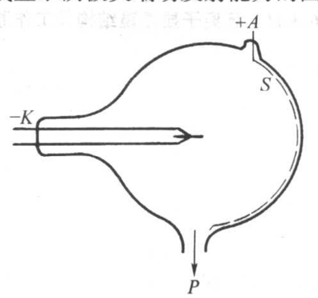


图 16.3-10　场发射显微镜的结构与工作原理图

场发射电子流密度是固体表面电子逸出功的敏感函数，而固体中不同晶面上电子逸出功不同，故阴极（样品）不同位置场致发射的电子流程度不同，因而场发射显微镜可研究样品的晶面结构。此外，由于固体表面吸附外来电子或存在缺陷等都可以改变表面局部的电子逸出功，样品表面的粗糙度也将引起局部电场程度的改变，因而应用场发射显微镜也可研究不同晶面上外来原子吸附、扩散、脱附以及研究微观表面的粗糙情况等。

3.5 场离子显微镜（TFIM）分析

场离子显微镜的物理基础是场致电离。当极强的电场作用到样品的半球形针尖上时，可能产生场离子发射现象，其中包括场解吸、场蒸发、和场电离几种情况。若针尖（发射极）表面吸附有外来原子，在强负电场作用下，吸附原子以离子状态离开表面的现象称为场解吸；而离开发射极表面的是其本身的离子时，则称为场蒸发。若发射极周围充有气体，气体分子或原子接近发射极时产生的电离现象称为场电离。

场离子显微镜的结构及工作原理如图 16.3-11 所示，其主体为一玻璃真空室，内置样品（阳极）通道板电子倍增器和荧光屏。样品针尖的曲率半径约为 10～200 nm。为了减少样品表面原子热振动，通常用液氮或液氦降低样品温度。工作时，首先将真空室抽至超高真空（约 10^{-6} Pa），并进行真空除气和场蒸发表面清除；接着充入工作气体（常用 He、Ne、Ar、H_2 等），在样品上加足够高电压（一般为 10～40 kV）；工作气体在样品表面电场最强位置电离，成为正离子；在电场作用下正离子沿电力线方向加速运动，经电子通道板增强后，在荧光屏上成像。场离子显微镜成像原理如图 16.3-12 所示。虽然单晶样品尖端表面成半球形，但实际上是由许多晶面形成的台阶，处于台阶边缘的原子由于位置突出，附近就存在更高的场强，故气体分子或原子将在此处电离。在同一台阶边缘各原子处，场电离的气体离子沿电力线（图中虚线）方向运动，在荧光屏上形成处于同一圆环上的亮点，即为该台阶边缘上各原子的像。场离子显微镜的放大倍数 M 等于投影距离 L 与样品针尖曲率半径 ρ 的比值，即 $M = L/\rho$；如果放大倍数是 10^6，则两个相距为 3×10^{-8} 的原子，在荧光屏上呈现相距 0.3 mm 的两个亮点。虽然实际上场离子显微图像，只有部分（约 10%）台阶边缘原子参与成像从而给出亮点，并且存在着其他一些影响图像质量的因素（如样品的熔点与结合键强度，多元合金的浓度起伏等），但由于场离子显微镜分辨率可达 0.25 nm，可给出样品表面原子排列的直观图像（如图 16.3-13），因而可以研究界面的点阵结构、缺陷（空位、间隙原子、位错、界面等）、表面扩散、表面重构、合金沉淀及有序化转变过程等，因而场离子显微镜已成为表面与界面研究的重要手段。

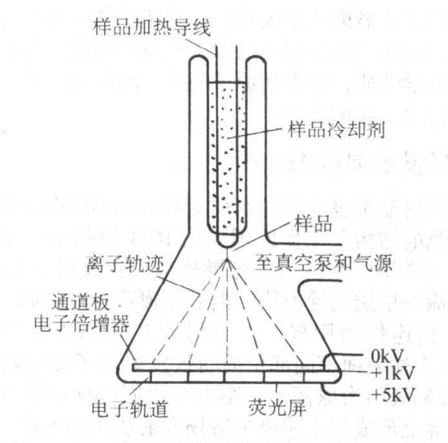


图 16.3-11 场离子显微镜结构及工作原理示意

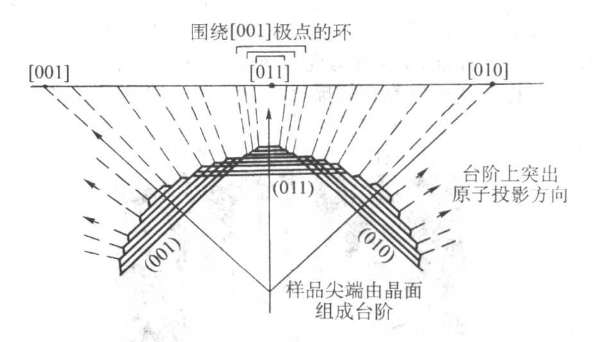


图 16.3-12 场离子显微镜成像原理示意图

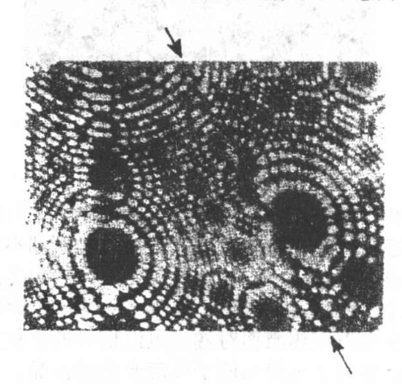


图 16.3-13 带晶界的钨样品场离子显微像
（箭头所示为晶界）

3.6 原子探针－场离子显微镜（AP－FIM）

场蒸发是原子探针－场离子显微镜的物理基础。在场离子显微镜中，当电场强度超过某一临界值（临界场致蒸发场强），将发生场蒸发，即样品表面原子将以离子状态离开表面。将场离子显微镜与高灵敏度质谱仪结合起来可分析样品针尖上的场蒸发离子的成分，这就是原子探针－场离子显微镜。原子探针可实现单原子识别，从而分辨样品上的单个离子种类，使原子级水平上的表面结构与成分相结合的研究成为可能，故其应用将日趋广泛。

编写：王从曾（北京工业大学）



第4章 涂覆层的晶体及分子结构分析检测

涂覆层的性能取决于其成分与组织结构。所谓微观结构，主要是指构成材料的原子（离子、分子）在三维空间的组合排列状态。晶体材料的特征是构成原子（离子、分子）在三维空间呈周期排列，形成三维空间点阵，而非晶体材料的特征是构成原子（离子、分子）在三维空间呈非周期排列。晶体及分子结构的种类很多，不同类型的晶体或分子结构，具有不同的物理、化学性质。例如具有密集六方结构的金属就比体心或面心立方结构的金属有较好的抗磨性能；具有面心立方结构的金属一般比具有其他晶体结构的金属有较高的塑性变形能力等。此外，实际材料中的晶体结构，并非处于完整的理想状态，往往存在一些不完整性，即存在晶体缺陷，如点阵畸变、空位、间隙原子、位错、孪晶、晶界等。尤其是涂覆层材料，由于制备工艺的特殊性，晶体缺陷就表现得更加突出。而这些缺陷就是引起材料性能变化的主要原因。为了更好地了解材料性能与其晶体结构及缺陷的相互关系，鉴别晶体的相结构，或者研制新型涂层材料，就需要进行材料的晶体结构（或相结构）及分子结构的分析。

结构分析的基本原理是利用高能入射束（如X射线，中子和电子束等）与其晶体或分子中的原子及其电子的相互作用相伴随的物理效应而进行的。当这些高能入射束照射被检测的材料表面时，将产生各种信息，例如，对X射线、电子束、中子束等射线束的散射，二次电子、离子及其他粒子的发射等。其中相干散射就是X射线分析等结构分析方法的技术基础。

相干散射是指入射线与原子内受核束缚较紧的电子（如内层电子）发生弹性碰撞，仅改变其运动方向而不改变其能量的散射。由于散射线当与入射线的频率相等，且具有确定的位向关系，因而各电子散射波间均有可能产生相互干涉，形成相干散射。由于晶体中原子排列的周期性，散射中心发生的相干散射波将相互干涉，结果在某些方向上加强，出现衍射线，另一些方向抵消没有衍射产生，从而形成晶体的衍射波（线）。衍射方向以衍射角（入射线与衍射线的夹角 2θ）表示，衍射方向与衍射晶面的晶面间距及入射线波长的关系可用布拉格方程表示，即

$$2d_{HKL}\sin\theta=\lambda \tag{16.4-1}$$

因此，根据衍射方向和衍射强度这两基本特征参量就可以进行晶体结构分析。常用的材料结构分析方法，有X射线衍射分析、电子衍射分、中子衍射分析和光谱分析等几大类。X射线衍射分析的基本方法为衍射仪法和粉末样品照相法。衍射仪法是以单色光照射多晶体样品，检测器与样品台同步转动（保持2:1的角速度比），扫描接收衍射线并转换为电脉冲信号，再经信号处理并记录或显示，得I（衍射强度）-2θ 曲线，近年来衍射仪法已在绝大多数场合取代了照相法，成为衍射分析的主要方法。照相法也是以单色光照射粉末样品，用底片记录产生的衍射线。用轴线与样品轴线重合的圆柱形底片记录者称为德拜法（Debye）。用平底片记录者称为针孔法。

单晶体X射线衍射分析的基本方法为劳埃法（Laue）与周转晶体法。劳埃法以光源发出的复合光即连续X射线照射置于样品台上不动的单晶体样品，用平板底片记录产生的衍射线。底片置于样品前方者称为透射劳埃法，底片置于光源与样品之间者称为背射劳埃法。周转晶体法以单色光照射转动的单晶体样品，采用以样品转动轴为轴线的圆柱形底片记录产生的衍射线。

四圆衍射仪法是近年来在综合衍射仪与周转晶体法基础上发展起来的单晶体衍射方法，其特点是可以实现样品在空间3个方向的圆运动（转动）以及检测器的圆运动。样品的圆运动可共同调节晶体样品的取向，检测器的圆运动可保证衍射线进入检测器。

X射线衍射分析方法大致应用范围列于表16.4-1。

表16.4-1 X射线衍射分析方法的应用

分析方法	基本分析检测项目	应用举例
衍射仪法	相结构定性分析，物相定量分析，点阵常数测定，一、二、三类应力测定，织构测定，单晶定向，晶粒度测定，非晶态结构分析	PVD、CVD及电镀涂覆层的相结构分析，涂覆层残余应力测定、涂覆层生长织构测定、热喷涂粉末的相结构、相组成分析等 相变过程与产物的结构变化、工艺参数对相变的影响，新相与母相的取向关系等 固溶体的固溶度、点阵有序化参数测定，短程有序分析等 塑性变形过程中孪晶面与滑移面指数的测定、形变与再结晶织构测定、残余应力分析等高聚物的物相鉴定、晶态与非晶态及晶型的确定，结晶度测定微晶尺寸测定等
粉末照相法	物相结构定性分析、点阵常数测定、织构测定	
劳埃法	单晶定向，晶体对称性测定	
四圆衍射仪法	单晶结构分析，晶体学研究，化学键键长、键角等测定	

电子衍射分析的技术基础是基于电子束的波动性。入射电子被样品中的各个原子弹性散射的后产生相互干涉，在某些方向上加强，即形成样品的电子衍射波。根据入射电子能量的高低，电子衍射可分为高能电子衍射和低能电子衍射。按照电子束是否穿透样品，还可划分为透射式电子衍射和反射式电子衍射。

高能电子衍射谱分析（HEED）的入射电子能量为10～200 keV，电子衍射方向（2θ）和晶体样品中产生衍射的晶面（HKL）的晶面间距（d_{HKL}）及电子波长（λ）的关系也可用布拉格方程描述。由于原子对电子的散射能力远高于其对X射线的散射能力（约高 10^4 倍以上），故电子束的穿透能力差，因而透射式高能电子衍射只适用于对薄层样品的分析。高能电子衍射的专用设备为电子衍射仪，但随着透射电子显微镜（TEM）的发展，电子衍射分析多在透射电子显微镜上进行。与X射线衍射相比，透射电子显微镜上具有可实现样品选定区域的电子衍射（选区衍射）并可实现微区样品结构分析与形貌观察相对应的特点。

反射式高能电子衍射分析（RHEED）以高能电子束照射较厚样品来研究分析其表面结构。为获得表面信息，入射电子束采用掠射方式即电子束以与样品表面夹角很小（小于5°）的方式照射样品表面，使弹性散射（衍射）发生在样品的近表面层。

低能电子衍射（LEED）是以能量为10～1 000（一般为10～500）eV的电子束照射样品表面，产生电子衍射而获得表面结构信息的分析方法。由于入射电子能量低，衍射给出的是样品表面1～5个原子层的结构信息。，因而低能电子衍射是分析晶体表面结构的重要方法，可应用于表面吸附，腐蚀，催化，外延生长，表面处理等技术领域。



电子衍射分析方法的大致应用列于表16.4-2，X射线衍射分析与电子衍射分析方法的比较如表16.4-3所列。

表16.4-2 电子衍射分析方法的应用

分析方法	样品	分析项目与应用举例
高能电子衍射谱分析（HEED）	薄膜样品	微区结构分析与物相鉴定（如第二相在晶内析出过程等）晶体取向分析（如析出物与晶体取向关系等）晶体缺陷分析
低能电子衍射分析（LEED）	固体样品	表面（1～5个原子层）分析原子二维排列周期（原子网格）层间原子相对位置及层间距离等表面吸附现象分析表面缺陷分析等
反射式高能电子衍射分析（RHEED）	固体样品（尺寸>5 mm）	表面结构及缺陷分析（样品表面的无序程度等）表面原子生长过程分析（表面重构，是否形成结晶等）

表16.4-3 X射线衍射分析与电子衍射分析方法的比较

	X射线衍射	电子衍射
信号源（入射束）	X射线（λ，10^{-1} nm数量级）	电子束（波）（λ，10^{-1} nm数量级）
入射束与样品的作用	X射线被样品中各原子核外电子弹性散射的相长干涉	电子束被样品中各原子核外电子弹性散射的相长干涉
样品	固体（一般为晶态）	薄膜（一般为晶态）
辐射深度	几μm～十几μm（数量级）	<1 μm（数量级）
辐射对样品的作用体积	约0.1～0.5 mm^3	约1 μm^3
衍射角	0°～180°	0°～3°
晶体取向测定准确度	<1°	约±5°（借助菊池花样，准确度可优于0.1°）

化合物分子结构的分析方法，大致可以分为两种类型，一类为分子光谱分析方法；另一类为高能粒子（电子、光子）能（波）谱分析方法。分子结构的光谱分析方法主要有：紫外、可见光（吸收）光谱、红外吸收光谱分析、分子荧光光谱分析、核磁共振光谱分析、激光拉曼光谱分析等。分子结构的各种光谱分析方法的特点及应用如表16.4-4所列。

表16.4-4 分子结构光谱分析方法的特点及应用

分析方法	样品	应用	特点
紫外、可见光（吸收）光谱（UV）（VIS）	一般用液体（样品配制的溶液）	1）结构定性分析（有机化合物鉴定和结构分析） 2）（某些）有机化合物构型和构象的测定 3）组分定量分析 4）化学和物理数据测定（氢键强度、化合物相对分子质量测定等）	对有机化合物鉴定定性和结构分析有一定局限性，常用于研究不饱和有机化合物，特别是具有共轭体系的有机化合物
红外吸收光谱分析（IR）	气、液、固体（薄膜）样品	1）未知物定性分析（已知物验证，化合物纯度鉴定，未知物结构鉴别，常用于结构相近化合物鉴别 2）未知物结构分析（确定分子结构等） 3）定量分析（单组分和多组分含量） 4）反应机理研究（高分子聚合过程，涂料成膜过程等）	适用于分子（基团）振动中伴有偶极矩变化的有机化合物分析 不适于微量组分定量分析
分子荧光光谱分析（FS）	样品配制的溶液	1）荧光物质定量分析（质量分数） 2）芳香族有机化合物结构分析	灵敏度高，取样少；直接法只适于具有荧光性质的物质分析
激光拉曼光谱分析（LRM）	气、液、固体样品	1）定性分析（结构鉴定） 2）分子结构分析（几何构型等） 3）高聚物研究（结晶度、取向性、碳链结构等）	除应用于有机化合物外，还应用于无机化合物分析（如无机络合物组成、结构与稳定性等）、液晶物象变化分析等
核磁共振光谱分析（NMR）	液体（样品配制的溶液）	1）定性分析（有机化合物结构鉴定） 2）定量分析（化合物组分、混合物组分） 3）相对分子质量测定 4）化学键性质研究	样品用量少，检测过程不破坏样品，可研究反应过程和机理，相对灵敏度较差，仪器价格高，应用尚不广泛

分子结构的高能粒子能谱分析方法主要有：俄歇电子能谱、X射线光电子能谱、紫外光电子能谱、电子能量损失谱分析等。几种主要表面分子结构能谱分析方法的特点及应用如表16.4-5所列。



表 16.4-5　几种主要分子结构能谱分析方法的特点及应用

分析方法	样品	应用	特点
X 射线光电子能谱分析（XPS）	固、液、气体均可	1）结构定性分析（确定元素的化学状态） 2）固体能带结构测量［角分辨光电子谱（AR-XPS）］ 3）电子（轨道）结构分析（轨道结构特征、电子量子数检测、自旋－轨道耦合、多重分裂研究等） 4）有机分子电荷转移（CT）现象的研究 5）固体表面结构与表面化学研究	样品用量少，检测过程不破坏样品，最适合表面分析；探测深度，金属及金属氧化物为 0.5～2.5 nm，有机物为 4～10 nm
俄歇电子能谱分析（AES）		结构定性分析［确定元素的化学状态（环境）—元素存在于何种化合物中（常与 XPS 结合分析）］	最适合表面分析；探测深度约 0.4～2.0 nm（与电子能量及样品材料有关）
紫外光电子能谱分析（UPS）		1）结构定性分析（简单混合物组分、某些同分异构体鉴定等） 2）固体能带结构测量［角分辨光电子谱（AR-UPS）］ 3）电子（轨道）结构分析（同 XPS） 4）分子振-转结构分析 5）原子簇的 UPS 研究（原子簇的价带测定等）	最适合表面分析；探测深度约 0.4～2.0 nm（光量子能量 10～100 eV 范围内）

1　X 射线衍射结构分析方法

1.1　X 射线衍射的基本原理

用 X 射线照射晶体样品时，晶体中的原子将散射 X 射线。由于晶体中原子呈周期排列，各原子发出的相干散射波将互相干涉，在某些方向上加强，形成散射波（花样）。这些衍射花样除与 X 射线有关外，主要受晶体结构的影响。晶体结构与衍射花样之间有一定的内在联系。所以通过对衍射花样的分析，就能测定晶体结构以及研究与结构有关的问题。

早在 1912 年劳埃（M Von Loue）用 X 射线照射无水硫酸铜并获得世界上第一个 X 射线衍射照片，并由光的干涉出发导出描述衍射线空间方位与晶体结构关系的公式（劳埃方程）。随后，布拉格父子（W H Bragg 与 W L Bragg）类比可见光反射安排实验，通过用 X 射线照射岩盐的实验结果导出布拉格方程，从而为 X 射线衍射分析方法的理论及应用奠定了基础。

X 射线衍射理论能将晶体结构与衍射花样有机地联系起来，其中两个最重要的特征参量就是衍射线的方向和强度。

（1）衍射方向

在 X 射线衍射分析理论中衍射方向与晶体结构关系的表述方式有布拉格方程，衍射矢量方程及其几何图解形式（Ewald 图解）和劳埃方程。

1）布拉格方程　布拉格实验装置如图 16.4-1 所示，入射的 X 射线照射到样品 C 上，在满足反射定律的方向设置反射或接收装置。X 射线照射过程中，接收装置与样品以 2∶1的角速度同步转动，以保证接收装置始终处于可接收反射线的位置上。实验结果表明，只有当 X 射线以某些角度入射时，才能接收到反射线，而以其他角度入射时，则无反射发生，即反射具有“选择性”。

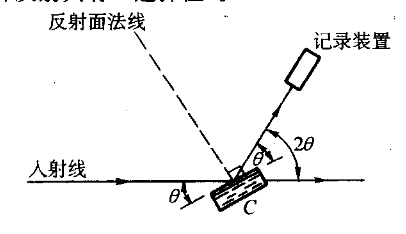


图 16.4-1　布拉格实验装置

对实验结果的理论推导模型如图 16.4-2 所示。设一束平行 X 射线（波长 λ）以 θ 角照射到晶体中晶面指数为（hkl）的各原子面上，各原子面将产生衍射。任选两相邻晶面（A_1 与 A_2），反射线光程差 $\delta = ML + LN = 2d\sin\theta$；干涉一致加强的条件为 $\delta = n\lambda$，即

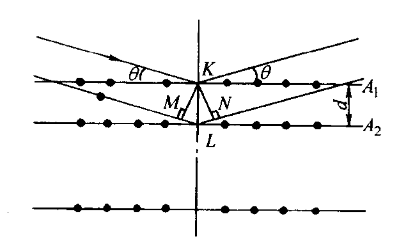


图 16.4-2　布拉格方程的推证模型

$$2d\sin\theta = n\lambda \qquad (16.4\text{-}2)$$

或

$$2d_{HKL}\sin\theta = \lambda \qquad (16.4\text{-}3)$$

上式即为布拉格方程。式中 n 称为反射级数，其值为任意整数；d 为（hkl）晶面间距。布拉格方程表达了反射空间方位 θ 与反射晶面间距 d 及入射线方位 θ 和波长 λ 的相互关系，同时也描述了“选择性”反射的规律，即满足“反射定律＋布拉格方程”的条件时有可能产生衍射，否则便不能产生衍射。

2）倒易点阵与衍射矢量方程　倒易点阵是一种以长度倒数为量纲的点阵，这种点阵所在的空间称为倒易空间。倒易点阵的基本定义为：倒易点阵中的倒易矢量为 r^*_{HKL}，其方向为晶体真点阵中的相应晶面的法线方向，倒易矢量的大小与真点阵中相应晶面间距呈反比。

由以上基本定义可知：倒易点阵中的倒易矢量可用来表示真点阵中的一组晶面（hkl），因为其方向就是晶面的法线方向，其大小就表示晶面间距的大小。在 X 衍射分析中常用到倒易点阵的概念，并使衍射花样分析简单化。

按照布拉格方程的推导模型，设 $\vec{S}_0$ 和 $\vec{S}$ 分别为入射线和反射线的方向单位矢量，称为衍射矢量，则反射定律可表达为：S_0 和 S 分别处于反射面（HKL）的法线（N）两侧，且 S_0、S 与 N 共面，并与（HKL）面夹角相等。据此，可推知 $S - S_0 /\!/ N$，如图 16.4-3 所示。由图中可知 $|S - S_0| = 2\sin\theta$，故布拉格方程可写成 $|S - S_0| = \lambda/d$，而“反射定律＋

布拉格方程”可用衍射矢量表示为

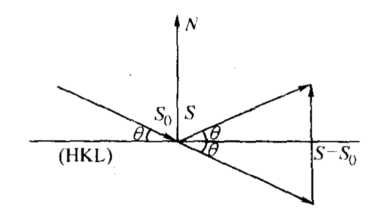


图 16.4-3 反射定律的矢量模型

$$S - S_0 /\!/ N$$

$$|S - S_0| = \lambda / d_{HKL} \qquad (16.4\text{-}4)$$

引入倒易矢量 r^*_{HKL}，则式（16.4-4）可写为

$$(S - S_0) / \lambda = r^*_{HKL} \qquad (|r^*_{HKL}| = 1/d_{HKL}) \qquad (16.4\text{-}5)$$

上式即为衍射矢量方程。

若设 $R^*_{HKL} = \lambda^*_{HKL}$（$\lambda$ 为入射线波长，也可视为比例系数），则式（16.4-5）可写为

$$S - S_0 = R^*_{HKL} \quad (|R^*_{HKL}| = \lambda / d_{HKL}) \qquad (16.4\text{-}6)$$

式（16.4-6）也称为衍射矢量方程。

3）爱瓦尔德（Ewald）图解 衍射矢量方程的几何图解如图 16.4-4 所示，人射线单位矢量 S_0 与反射晶面（HKL）倒易矢量 R^*_{HKL}及该晶面反射线单位矢量 S 构成矢量三角形（称衍射矢量三角形）。该三角形为等腰三角形；终点是倒易点阵的原点 O^*，而 S 的终点是 R^*_{HKL}的终点，即（HKL）晶面对应的倒易点。夹角为 2θ，称为衍射角，表示人射线与反射线的方向。

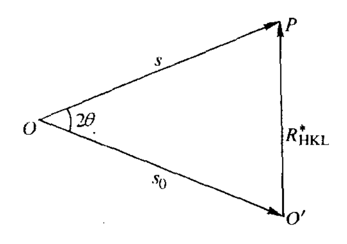


图 16.4-4 衍射矢量三角形

按衍射矢量方程，晶体中每一个可能产生衍射的晶面均有各自的衍射矢量三角形。若以 S_0 矢量的起点 O 为圆心，以$|S_0|$为半径作球面（称为反射球或爱瓦尔德球），则 S 的终点在此球面上；因 S 终点也为 R^*_{HKL} 终点，即反射晶面（HKL）的倒易点阵也落在此球面上。按此作出的表达晶体各晶面衍射产生的必要条件的几何图解称为爱瓦尔德图解，如图 16.4-5 所示。

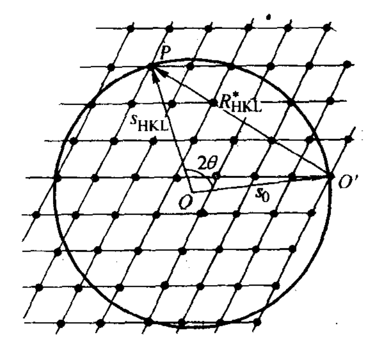


图 16.4-5 爱瓦尔德（Ewald）图解

4）劳埃方程 将晶体设想为光栅，原子受 X 射线照射产生球面散射波在一定方向上相互干涉，形成衍射光束时，描述衍射线方向与入射线波长及方向和点阵常数的关系方程称为劳埃方程。一维劳埃方程的推导模型如图 16.4-6 所示。设 S_0 和 S 分别为入射线和任意方向上原子散射线的单位矢量，a 为点阵基矢，α_0 和 α 分别为 S_0 与 a 以及 S 与 a 之夹角，则原子列中任意两相邻原子（A 与 B）散射线间光程差 δ 为

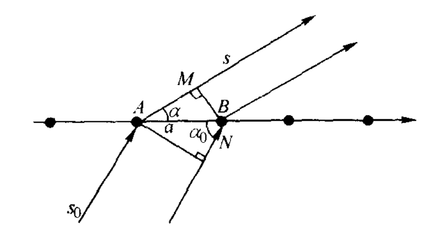


图 16.4-6 一维劳埃方程物理模型

$$\delta = AM - BN = a\cos\alpha - a\cos\alpha_0 \qquad (16.4\text{-}7)$$

散射线干涉一致加强的条件为 $\delta = Ha$，即

$$a(\cos\alpha - \cos\alpha_0) = H\lambda \qquad (16.4\text{-}8)$$

式中，H 为任意整数。

同理可导出三维劳埃方程

$$a(\cos\alpha - \cos\alpha_0) = H\lambda$$
$$b(\cos\beta - \cos\beta_0) = K\lambda$$
$$c(\cos\gamma - \cos\gamma_0) = L\lambda \qquad (16.4\text{-}9)$$

式中，a、b、c 为三维晶体的点阵基矢，α_0、β_0、γ_0 为 S_0 与 a、b、c 的夹角，α、β、γ 为 S 与 a、b、c 的夹角。式（16.4-9）也可写为

$$a\cdot(S - S_0) = H\lambda$$
$$b\cdot(S - S_0) = K\lambda$$
$$c\cdot(S - S_0) = L\lambda \qquad (16.4\text{-}10)$$

由解析几何可知，α_0、β_0、γ_0 以及 α、β、γ 必须满足几何条件

$$\cos^2\alpha_0 + \cos^2\beta_0 + \cos^2\gamma_0 = 1$$
$$\cos^2\alpha + \cos^2\beta + \cos^2\gamma = 1 \qquad (16.4\text{-}11)$$

式（16.4-11）称为劳埃方程的约束性或协调性方程。

（2）衍射强度

X 射线衍射强度涉及因素较多，问题比较复杂。X 射线衍射强度理论包括运动学理论和动力学理论，前者只考虑入射 X 射线的一次散射，后者考虑入射 X 射线的多次散射。对于运动学理论，X 射线衍射强度的理论计算，一般从基元散射，即一个电子对 X 射线的相干散射开始然后考虑一个原子内部各电子散射波的合成；晶胞内各原子散射波的合成（引入结构因子）；小晶体内各晶胞散射波的合成（引入干涉函数）等。对于粉末（多晶）样品的衍射积分强度，除考虑每个小晶体衍射积分强度外，还要考虑参加衍射的晶粒数目、吸收因子、温度因子、多重性因子等的影响。因此，多晶体的（HKL）衍射积分强度（I）的数学表达式可写为如下形式

$$I = I_0 \lambda^3 e^4 V |F_{HKL}|^2 P_{HKL} \Phi(\theta) A(\theta) e^{-2M} / 32\pi R^3 m^2 c^4 V_0^2 \qquad (16.4\text{-}12)$$

式中，I_0 为偏振化的入射线强度；e、m 为电子的电荷与质量；c 为光速；R 为散射线上观察点与样品的距离；λ 为入射波长；V_0 为晶胞体积；V 为样品被照射体积；F_{HKL} 为结构因子；P_{HKL}为多重因子；$\Phi(\theta)$为角因子；$A(\theta)$为吸收因子；e^{-2M}为温度因子。



实际上，用理论计算出的衍射强度与实验结果往往并不完全相符。在实验工作中，对于粉末（多晶）样品，衍射强度的测量是通过目测底片上衍射线的黑度（深浅），或是用光度计测量底片的光度曲线，或用记数管测定衍射曲线，然后以光度曲线、衍射曲线所包围的面积来评定衍射的强度。这种测量和评定的衍射强度都表示 X 射线与测量装置作用一定时间之后的结果。另外，在实验工作中，通常是测定 X 射线衍射的“相对强度”。它可以表示为衍射线强度与入射线强度的比值，或是在同一次实验过程中各衍射线之间的强度比值。

1.2　X 射线衍射分析的应用

（1）物相定性分析

物相的定性分析就是将未知物相的衍射花样与已知物相的晶面间距 d，衍射强度（I/I_1）值相对照，从而确定未知物相的分析方法。衍射线条（衍射谱）的数目、位置和强度是每种物相固有的特征，因此像根据指纹来鉴定人一样，可以用衍射花样来鉴定物相。即使各种物相混合在一起，衍射花样也是各个单相衍射花样的简单迭加。为此，实验室必须存储大量的标准单相物质的资料卡片。哈纳瓦尔特（Hanawalt J D）等人先进行了这一工作，后来美国材料试验学会在 1942 年出版了第一组共 1 300 张衍射数据卡片（ASTM 卡片）。1969 年成立了国际性组织“粉末衍射标准联合会（JCPDS)”，负责出版“粉末衍射卡片”，称为 PDF 卡片，至今约有四万余张。图 16.4-7 即为渗碳体（Fe_3C）的卡片。

为了检索的方便、迅速，又制定了多种检索手册，如 Hanawalt 无机物检索手册，Hanawalt 有机物检索手册、无机物相字母索引、矿物检索手册等。检索手册按检索方法可分为两类，一类为物质名称索引（即字母索引），另一类以 d 值数列为索引（即数值索引）。

6-0688

d	2.01	2.06	2.38	2.54	Fe_3C		
I/I_1	100	70	65	5	IRON	CARBIDE	CEMENTITE

Rad.Coka　　λ1.7889　　Filter
Din.　　Cut off　　Coll.
I/I$_1$ COMPARATOR SCALE　docrr.abs?
Ref.LIPSON AND PETCH.J.IRON AND STEEL INST.
142 95(1940)

Sys.ORTHORHOMBIC　　S.G.D_{2H}^{16}−PBNM
a,4.5234　b,5.0883　c,6.7426　　A　　C
α　　β　　γ　　Z　4
Ref.IBID

ε_3　　$n\infty\beta$　　ε_r　　Sign
2V　　D　　mp　　Color
Ref.

SAME UNIT CELL DIMESIONS OBTAINED BY ACTION OF CO ON FE$_2$N AT 700°C (JACK,NATURE 158,60 1949)AND FORMED IN STEEL BELOW 700°C (PETCH,J,IRON AND STEEL IMST. 149,95,1944)

dA	I/I_1	hkl	dA	I/I_1	hkl
2.54	5	020			
2.38	65	112,021			
2.26	25	200			
2.20	25	120			
2.10	60	121			
2.06	70	210			
2.02	60	022			
2.01	100	103			
1.97	55	211			
1.87	30	113			
1.85	40	122			
1.76	15	212			
1.68	15	004,023			
1.61	7	221			
1.58	20	130			

图 16.4-7　Fe_3C 的 PDF 卡片

字母索引以物相英文名称字母顺序排列，每种相一个条目，占一横列。条目的内容顺序为：物相英文名称、三强线 d 值与相对强度、卡片编号及参比强度号。条目示例如下：

★ Aluminum Oxide：/Corundum Syn Al_2O_3 $2.09 \times 2.55_9$ 1.60_8 10-173 1.00

线条相对强度写在 d 值的右下角，相对强度分为 10 个等级，分别以 X（最强线 100%）和数字表示（如 5 表示 50%，7 表示 70%等）。

数值索引编排方法为；一个相一个条目，在索引中占一横行，其内容依次按强度递减顺序排列的 8 条强线的晶面间距和相对强度值、化学式、卡片编号和参比强度值。条目示例如下：

★$2.09 \times 2.55_9$ 1.60_8 3.48_8 1.37_5 1.74_5 2.38_4 1.40_3 Al_2O_3 10-173 1.00

物相定性分析的基本步骤为：

1）制备待分析物质样品，用衍射仪法或照相法获得样品的衍射花样。

2）确定各衍射线条的 d 值及相对强度 I/I_1 值（I_1 为最强线强度）。对于照相法，测定 θ 后则可得到 d 值；I/I_1 值可根据底片上衍射线条的感光情况目测估计，可分 5 级或 10 级。衍射仪法，以 $I-2\theta$ 曲线峰位求得 d 值，以曲线峰高或积分面积求得 I/I_1 值，配备微机的衍射仪则可直接打印或读出 d 与 I/I_1 值。

3）检索 PDF 卡　物相均为未知时，使用数值索引，将各线条的 d 值按强度递减顺序排列；按三强线条 d_1、d_2、d_3 的 $d-I/I_1$ 数据查数据索引；查到吻合的条目后，核对八强线的 $d-I/I_1$ 值；当八强线基本符合时，则按卡片编号取出 PDF 卡片。若按 d_1、d_2、d_3 顺序查不到相应条目时，则可将 d_1、d_2、d_3 按不同顺序排列查找。查找索引时，d 值可有一定的误差范围：一般，允许 $\triangle d = \pm 0.001 \sim 0.002$ nm [（0.01 ~ 0.02）Å]。

对于各相物质，分析时应按上述步骤逐个确定其组成相。多相物质的衍射花样是其各组成相衍射花样的简单迭加，这就带来多相物质分析的困难：检索用三强线不一定属于同一相，而且还可能发生一个相的某线条与另一相某线条的重叠现象。因此，各项物质定性分析时，需要将衍射线条轮番搭配，反复尝试。

X 射线衍射定性分析的特点及注意事项如表 16.4-6 所列。



表 16.4-6　X 射线衍射定性分析的特点及注意事项

特点	1）精度高，分析简便，速度快 2）可区别同素异构体 3）试样制备方便，可以是块状、粉末状、板状、条状
局限性	1）不能确定组成相的形貌 2）微量的混合物难以检出，检出限依物质而异，一般为 0.1%～10%（质量百分数） 3）当衍射线强度很弱时难以用作相分析 4）多相物质共存时，衍射线条会发生重叠，给分析带来困难
注意事项	1）由于试样状态不同、或物相中含有固溶元素以及实验条件不同时，会引起 d 值和强度的偏差，d 的允许误差为 0.2%，不超过 1%，强度值的误差较大一些 2）点阵参数相近的物相，如 Ti、VC、NbC 等碳化物，其衍射花样极为相似。当固溶其他元素后，点阵常数又有变化，为了防止误判，应结合样品来源、处理、加工状态或化学成分分析等得出合理可靠的结论

（2）物相定量分析

定量分析的基本依据是：样品中任一被测相 j 的某（HKL）衍射线强度 I_j 随体积分数 f_j 的增加而升高；但由于样品对 X 射线的吸收，I_j 不一定正比于 f_j，而是依赖于 I_j 与 f_j 及样品线吸收系数 μ 之间的关系。多相混合物样品，其 μ 值用下式表示：

$$\mu = \rho\mu_m = \rho\sum_j(\mu_m)\cdot w_j \qquad (16.4\text{-}13)$$

式中，$(\mu_m)_j$ 为 j 相质量吸收系数，w_j 为 j 相的质量分数。

由于定量分析需要准确测量衍射强度值，因而一般都采用衍射仪法。衍射仪法的吸收因子为 $1/(2\mu)$，混合物中任一相 j 的衍射强度 I_j 可按式（16.4-12）改为：

$$I_j = I_0\frac{\lambda^3 e^4}{32\pi R^3 m^2 C^4}\cdot\frac{V_j}{2\mu}\left[\frac{1}{V_D}|F_{HKL}|^2 P_{HKL}\Phi(\theta)\ e^{-2M}\right]_j \qquad (16.4\text{-}14)$$

式中，V_j 为 j 相参与衍射的体积。在样品为单位体积的情况下，则 $V_j = Vf_j = f_j$。

设式（16.4-14）中 $(I_0\lambda^7 e^4)/(32\pi R^3 m^2 c^2)\cdot(1/2) = B$，（显然，对于同一样品的 I_j 而言，B 值相同）又设 $\left[\frac{1}{V_D{}^2}|F_{HKL}|^2 P_{HKL}\Phi(\theta)\ e^{-2M}\right]_j = C_j$。（对于给定的 j 相，$C_j$ 是只取决于衍射线条指数 HKL 的量）。则式（16.4-14）可写为

$$I_j = (BC_jV_j)/\mu = (BC_jf_j)/\mu \qquad (16.4\text{-}15)$$

式（16.4-15）即为物相定量分析的基本依据。

设多相样品中任意两相为 j_1 和 j_2，按式（16.4-15）有

$$I_{j1}/I_{j2} = C_{j1}/C_{j2} = V_{j1}/V_{j2} = C_{j1}/C_{j2}\cdot f_{j1}/f_{j2} \quad (16.4\text{-}16)$$

式（16.4-16）中，I_{j1} 与 I_{j2} 由衍射线强度测量可得，而 C_{j1} 与 C_{j2} 通过计算可求，故按式（16.4-16）可得 V_{j1}/V_{j2}，或 f_{j1}/f_{j2}。以此为基础，若已知样品为两相混合物，则有 $f_{j1}+f_{j2}=1$，可分别求出 f_{j1} 和 f_{j2}，此即为物相分析的直接对比法。若在样品中加入一已知含量的物相 S（称为内标物），根据待分析相 α 与 S 相之强度比 I_α/I_S 亦可求得 α 相含量，此法称为内标法，内标法又可分为内标曲线法、V 值法与任意内标法等方法。

（3）点阵常数的精确测定

点阵常数是通过 X 射线衍射线的位置（θ）的测定而获得的，以立方晶系为例，测定 θ 后即可得到点阵常数 α 的值。由布拉格方程微分（微分时视 λ 为常数）可得：

$$\Delta d/d = -\cot\theta\cdot\Delta\theta \qquad (16.4\text{-}17)$$

对于立方晶系，$\Delta a/a = \Delta d/d$，故有

$$\Delta a/a = -\cot\theta\cdot\Delta\theta \qquad (16.4\text{-}18)$$

由式（4-32）可知，点阵常数的精确值取决于 $\cot\theta$ 与测量误差 $\Delta\theta$。

通过测定衍射花样中每一条衍射线的位置（θ）均可得到一个点阵常数值。但由（16.4-18）可知当 $\Delta\theta$ 一定时，θ 越大则测得的点阵常数越精确，当 $\theta\to 90°$时，$\Delta a/a\to 0$，因而点阵常数测定时应选用高角度衍射线。

测量误差包括偶然误差和系统误差。偶然误差不可能完全排除，但可以通过多次重复测量使其尽可能减小。系统误差取决于实验方法与条件，可采取措施使其减小或予以修正。

（4）晶体取向的测定

单晶取向的测定又称单晶定向，是指测定晶体样品中晶体学取向（晶面或晶向）与样品外观坐标系的关系。透射劳埃法只适于厚度很小且吸收系数较小的样品；用背射劳埃法，样品厚度大小等不受限制，因而多用背射劳埃法单晶定向。具体方法是：

1）按样品外坐标系与底片的关系装好样品，样品与底片间距离 3 mm。

2）摄照时，一般用 W 靶连续谱照射，工作电压 50 kV 左右。

3）用透明纸描下底片上的劳埃斑，选取最清楚的三、四条晶带曲线，每条曲线上选取三、四个最强斑点或晶带曲线的交点描图，同时描下参考线。定出底片中心孔的中心，并以此为圆心做一个与乌氏网基图同样大小的圆。

4）利用劳埃斑与其反射晶面极射赤面投影的几何关系，实现劳埃斑指数化。按几何关系以照片平面为投影面，将劳埃斑转换为其反射晶面的极射赤面投影，并同时作出样品外坐标系各轴的极射赤面投影。此时劳埃斑点转换的各投影点位置与坐标系投影位置关系反映的是样品中各晶面、晶向与样品外坐标系的真实位向关系。

5）劳埃斑指数化后，按待定方位的晶面或晶向的原始投影位置及样品外坐标系投影点的位置，用乌氏网测量即可得到该晶面分别与 x 轴、y 轴及 z 轴的夹角，从而实现晶体取向的测定。

单晶定向除应用于加工或使用过程中单晶体的定向外，还可用于测定晶体滑移面与孪生面指数，用于确定马氏体相、片状沉淀相等相变产物在母相中生成时的惯习面指数等。

2　电子衍射结构分析方法

2.1　概述

早在 1927 年，戴维逊（C J Davisson）等人就成功地进行了电子衍射实验，并从而证实了电子的波动性。随着电子光学技术的发展，几十年来，电子衍射已成为分析材料结构的重要手段。电子衍射法和 X 射线衍射法的基本原理完全一样。因此，许多问题可以用与 X 射线相类似的方法进行处理。但是电子衍射与 X 射线衍射相比有以下三个突出特点。

1）由于电子的波长比 X 射线短得多，根据布拉格方程，电子衍射角 2θ 也要小得多，约为 10^{-2} rad。而 X 射线产生衍射时，其衍射角最大可接近 $\pi/2$。因此，采用爱瓦尔德图解时，反射球的半径很大，在衍射角 θ 较小的范围内，反射球的球面可以近似地看成是一个平面，使得单晶的电子衍射花

样近似地为倒易点阵的一个二维截面在底片上的放大投影，因而晶体几何学关系的研究远较 X 射线衍射简单。

2）在进行电子衍射操作时，采用薄晶样品。薄晶样品的倒易点会沿着样品的厚度方向延伸成杆状，因此增加了倒易点和爱瓦尔德球相交的机会，结果使略为偏离布拉格条件的电子束也能发生衍射。

3）由于物质对电子的散射能力比对 X 射线散射几乎强一万倍，所以电子衍射强度要高得多。此外，电子衍射能够在同一样品上与物相的形貌观察结合起来，在观察相组织的同时，可直接对各相进行晶体结构的分析。但电子衍射也有不足之处：电子衍射束强度有时几乎与透射束强度相当，二者交互作用时，使衍射强度分析变得复杂，精度也比 X 射线衍射的低，不能像 X 射线那样根据测量衍射强度广泛地测定结构；电子散射强度高导致电子穿透能力有限，因而要求样品薄，使样品制备工作较 X 射线衍射复杂，有时甚至因无法制样而不能进行电镜分析工作。

2.2 电子衍射的基本原理

图 16.4-8 是普通电子衍射装置示意图。当波长为 λ 的入射电子束和晶面间距为 d 的（HKL）晶面满足布拉格公式时，在与入射方向成 2θ 角的方向上得到该晶面族的衍射束。透射束与衍射束在离样品的距离为 L 的照像底版上分别相交于 O' 和 P'。O' 为衍射花样的中心斑点，P' 是（HKL）晶面的衍射斑点。根据布拉格公式和图 16.4-8 中的几何关系可得

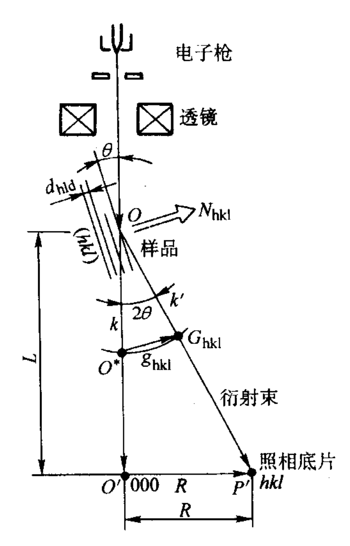


图 16.4-8 普通电子衍射装置示意

$$Rd = \lambda L = C \quad (16.4\text{-}19)$$

因为倒易矢量 $g = 1/d$，上式可进一步写成

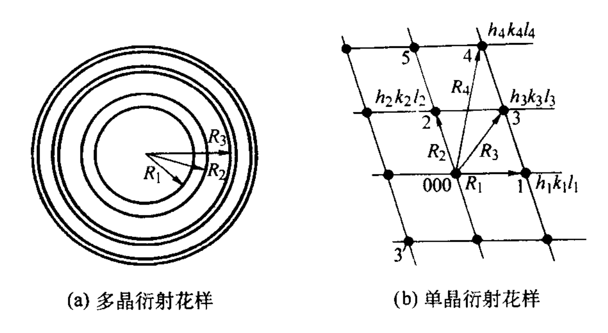
$$R = Cg \quad (16.4\text{-}20)$$

亦即，衍射斑点的 R 矢量是该衍射晶面族倒易矢量 g 的按比例放大。所以相机常数 C 有时也被称为电子衍射的“放大系数”，它是电子衍射装置的重要参数。上述关系是分析电子衍射花样的基础。如果已知 C 值，就可由花样上斑点的距离 R 计算产生该衍射斑的晶面族的 d 值。

透射电镜选区电子衍射的衍射花样经中间镜和投影镜两次放大，有效相机长度 L' 和相机常数 C' 要计入中间镜和投影镜的放大倍数。相机常数可用标样物质进行测定。

2.3 多晶电子衍射花样及其标定

电子束照射多晶薄样品，其成像原理与多晶 X 射线衍射相似。样品中各晶粒同名（hkl）晶面的倒易点集合而成倒易球面，倒易球与反射球相交为圆环，因而样品中各晶粒的同名（hkl）晶面衍射线形成以入射电子束为轴、2θ 为半锥角的衍射圆锥。衍射圆锥与垂直于入射束的感光平面相交，便形成一系列同心圆环；这些圆环即为多晶电子衍射花样，如图 16.4-9a 所示。衍射环的连续性与强度取决于选区光栏内参与衍射的晶粒数目。随着晶粒尺寸的增大，对衍射有贡献的晶粒数目减少，衍射后就会出现不连续的情况。若有很多结构出现，则会产生部分弧段消失，部分弧段增强的情况。



(a) 多晶衍射花样　　(b) 单晶衍射花样

图 16.4-9 多晶与单晶的电子衍射花样

多晶体样品电子衍射花样的标定比较简单。其标定方法是：摄照衍射花样，测量环半径 R；根据衍射基本公式 $Rd = C$，计算出相应的 d 值；查阅 JCPDS 卡片确定物相。衍射环的相对衍射强度可作为参考数据加以判断。此外，分析时要考虑相关的已知信息，如被测样品的成分、加工制备方法、处理状态等等。在未知相关常数时，不能计算出 d 值，但可标出圆环半径 R^2 比值的序列，再考虑消光条件进行结构分析，不同晶体结构的衍射环半径平方比值序列如表 16.4-7 所列。

表 16.4-7 不同晶体结构衍射环半径平方比值序列

晶体结构	消光条件	晶面间距计算公式	R^2 比值
简单立方	无消光现象	$1/d^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2$	整数比，其中无 5 和 15
体心立方	$h + k + l =$ 奇数		2:4:6:8:10:12
面心立方	h，k，l 有奇有偶		3:4:8:11:12:16:19:20
密排六方	$h + 2k = 3n$ 及 $l =$ 奇数	$1/d^2 = 3/4(h^2 + hk^2 + l^2)/a^2 + l^2/c^2$	
金刚石结构	h，k，l 全偶，且 $h + k + l \neq 4n$，或 h，k，l 有奇有偶	$1/d^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2$	

2.4 单晶电子衍射花样及其标定

单晶电子衍射花样可看成是落在爱瓦尔德球面上所有倒易阵点所构成图形的投影放大像。由于电子波长较短，一般在 0.01 ~ 0.05 nm 之间，爱瓦尔德反射球半径相当大，局部甚至可以当作平面，同时透射电镜用的是薄膜样品，根据形状效应，它的倒易点阵是拉长的倒易杆。所以在入射电子束平行于样品晶体的［uvw］方向时，则得到的电子衍射花样就是倒易截面［uvw］* 上阵点排列图像的放大像（见图 16.4-9b）。电镜中的样品台可以倾斜，从一个晶带轴［uvw］转到

另一个晶带轴［u′v′w′］，得到［u′v′w′］* 倒易截面上阵点的图形。在转动过程中，会得到两个晶带轴的衍射花样同时出现的情况。单晶电子衍射花样的标定，就是确定花样中斑点的指数及晶带轴［uvw］，并确定样品的点阵类型和物相。其标定方法见表16.4-8。

由于晶体的高对称性，在同一晶面族中确定（hkl）时有任意性，从而出现单晶衍射花样标定的不惟一性，这对物相分析不会造成谬误。如果涉及晶体的取向关系，或者界面，位错等缺陷的晶体学性质的测量时，则应通过倾斜样品等方法，系统地分析衍射花样，以消除不惟一性。

表16.4-8　单晶电子衍射花样标定方法

方　　法	标　定　程　序
标准花样对照法	1）画出各种晶系的各个倒易截面的标准阵点图形 2）比较衍射花样与标准图形 3）根据 $Rd=C$ 计算 d_i 值
尝试校核法	1）测量各阵点距中心斑点距离 R_i 及各 R_i 间的夹角 Φ_j，按 R_i 值大小排列顺序 2）根据 $Rd=C$ 计算 d_i 值 3）首先确定一个可能的（$h_1k_1l_1$），根据夹角公式计算出 Φ 值和 d 值与衍射花样测量值比较，尝试第二晶面（$h_2k_2l_2$） 4）确定两个斑点的指数后，按矢量运算求其他斑点指数 5）利用晶带轴公式［uvw］＝［$h_1k_1l_1$］×［$h_2k_2l_2$］求晶带轴
对照卡片法	1）取不同位向衍射花样测定低指斑点的 R 值，至少是前面的8个 R 值 2）根据 $Rd=C$ 计算 d 值 3）查PDS卡片，对照确定结构 4）结构确定后再用尝试校核法标定花样
标样法	1）分析样品时同时放入已知结构的标准样品，如全单晶样品，在一张底片上同时摄照两个样品的衍射花样，有时常常直接用基体作为标样分析第二相的衍射花样，如回火钢中的碳化物 2）用标样的衍射花样求出相机常数 C 3）用尝试法校核分析待测相的衍射花样

2.5　样品制备及其他问题

电子的散射能力强，穿透试样的本领差，因而要求样品做得很薄，常用的制样方法如表16.4-9所列。

电子衍射物相分析的优点是灵敏度高，小到几个纳米的微晶也能给出清晰的电子衍射图，待定物相含量低的早期沉淀也可以分析。并且可结合形貌观察进行分析，可获得物相的大小、形态、分布等重要资料。

表16.4-9　电子衍射样品的常用制备方法

名　　称	方　　法	备　　注
微粉末法	在钢网上溅射一层碳膜，支承粉末，直接观察	
离子减薄法	用加速电压为1～10 kV的离子轰击样品，减薄速度为0.1 μm/min，通常用于脆性材料或其他方法不易制作的样品	一般工作电压5 kV，电流0.1 mA，束流50～100 μA，样品转速30 r/min，样品最终角度7°～10°
超薄切片法	将粉末状样品用树脂等固化成 ϕ5～ϕ10 mm的棒状，用超薄切片机切成小于100 nm厚度的薄片，然后用铜网支承观察	软金属会产生塑性变形，影响观察；硬金属会产生片不均匀现象
电解抛光法	先用电火花切成0.3 mm薄片，机械研磨到50 μm以下，再用电解抛光法减薄至100 nm以下	
化学抛光法	前期制作如电解抛光法，再用化学抛光法减薄至100 nm以下	
萃取复型法	用腐蚀或电解等方法，萃取待分析颗粒到复型上进行分析	

电子衍射物相分析的局限性是不如X射线衍射分析的可靠性高。这是因为电子显微镜的实验参数多、变化大、相机常数常常变化，即使在良好的校正条件下，通常测出的 d 值精度也只能达到1%～2%，低于X射线衍射的精度。其次是衍射得到的 d 值是不完整的，强度差别也很大，不能根据“三强线”索引原则查阅PDS卡。因此，电子衍射物相分析时，应尽可能地与X射线衍射等方法结合进行。

电子衍射图的标定都是量大而又烦琐的工作，因此近年来大都采用计算机技术进行处理。将电子衍射图中两个矢量长度和其夹角测量值输入计算机，并输入待定物相的某些晶体学参数即可进行计算和自测，输出计算结果。

编写：王从曾（北京工业大学）



第 5 章　涂覆层及其表面的成分分析检测

涂覆层的性能取决于其成分与组织结构。因此，涂覆层及其表面、界面的成分分析也是严格控制表面工程质量的重要环节。在表面工程中，依据检测目的和对象的不同，相关的化学成分分析，可以划分为涂覆层或基体材料平均成分的宏观分析；涂覆层表面以下微米级深度的成分分析；涂覆层表面以下纳米级深度的成分分析和涂覆层表面单原子层成分分析等几种类型。由于分析的目的和对象的不同，所使用的分析方法和分析检测仪器也不尽相同。对于涂覆层或基体材料平均化学成分的宏观分析，在物理方法范围内，主要采用光谱分析法，如原子发射光谱分析、原子吸收光谱分析、原子荧光光谱分析等。光谱分析的基本原理是通过材料中各元素的原子对与其对应的特征光谱的吸收或发射的有无和强度高低，而进行定性鉴别或定量分析。此类方法的应用与特点如表 16.5-1 所列。

表 16.5-1　光谱分析方法的应用与特点

分析方法	样品制备	基本分析项目	应用特点
原子发射光谱分析（AES）	固体与液体，固体分析时蒸发、离解为气态原子	元素定性、半定量和定量分析（可测所有金属和谱线处于真空紫外区的 C、S、P 等非金属七八十种元素。对于无机物分析，是最好的定性、半定量分析方法）	灵敏度和准确度较高；样品用量少（几 mg～几十 mg）；可对样品作全元素分析，速度快
原子吸收光谱分析（AAS）	液体（固体样品配制溶液），分析时为气态原子	元素定量分析（可测几乎所有金属和 B、Si、Se、Te 等半金属元素	灵敏度很高（特别适用于元素的微量和超微量分析），准确度较高；不能作定量分析，不便于作单元素测定；仪器设备简单，操作方便，分析速度快
原子荧光光谱分析（AFS）	样品分析时为气态原子	元素定量分析（可测元素近 40 种）	灵敏度高；可采用非色散简单仪器；能同时进行多元素测定；痕量分析新方法；不如 AES、AAS 应用广泛

涂覆层表面以下微米、纳米级深度以及表面单原子层的成分分析属于表面微区分析范畴，所应用的分析方法皆为表面现代分析技术。此类分析方法的基本原理都是基于高能束与物质的相互作用，当高能束辐照材料表面时，材料表面层便会发射或散射出能反映材料中所含元素信息的粒子（或光子），根据元素信息的粒子（或光子）的有无和反射的强度高低就可以进行表面层化学成分的定性或定量分析。常用的表面微区分成分析方法的应用及特点如表 16.5-2 所列。

表 16.5-1、表 16.5-2 中的分析方法、分析原理、分析仪器等方面的知识在许多相关的专业著作中都有介绍，这里不再累述。

表 16.5-2　表面微区分成分析方法的应用及特点

方法名称	分析原理	分析面积	分析深度	灵敏度	应用及特点
电子探针（EPA 或 EPMA）	由电子激发特征 X 射线的能量（或波长）及强度测定成分	ϕ1 μm～ϕ0.3 mm	1～10 μm	10^{-4}～10^{-3}	表层成分（B～U）点、线、面分析，轻元素灵敏度低
X 射线荧光光谱分析（XSF）	由 X 射线激发原子荧光 X 射线的能量（或波长）及强度测定成分	mm 量级	几 10 μm	10^{-5}～10^{-4}	表层成分（B～U）点、面、线分析，无损检测，速度快，可在大气下操作
激光微区光谱分析（LMA）	通过测定由激光照射加热产生的气态原子光谱分析测定成分	ϕ10～ϕ200 μm	≈100 μm	10^{-6}～10^{-4}	可在大气环境操作，对轻元素灵敏度高，破坏性大
卢瑟福背散射谱分析（RBS）	通过测定背散射电子的强度及能谱分析测定成分	ϕ1 mm	≈1 μm		定性、定量及深度分布分析，无损检测，不能测二维分布，装置巨大
离子激发 X 光谱分析（IXS）	通过测定离子碰撞时产生的特征 X 射线分析测定成分	ϕ1 mm	≈0.1 μm		局部元素分析，成分的深度分布，因无连续 X 射线叠加，故信噪比高
俄歇电子能谱分析（AES）	通过测定俄歇电子的动能测定成分	ϕ0.05～ϕ10 μm	1～2 nm	10^{-2}～10^{-3}	表面成分（Li～U）点、面、线分析，超轻元素灵敏度高，样品可为固、液、气体
X 射线光电子谱分析（XPS）	通过测定由原子内壳层逸出的光电子动能测定成分	ϕ1～ϕ3 mm	0.5～2.5 nm（金属） 4～10 nm（高聚物）	≈1%	表面成分（Li～U）点、线、面定性分析，较高 Z 元素的定量分析。相对灵敏度不高

续表 16.5-2

方法名称	分析原理	分析面积	分析深度	灵敏度	应用及特点
二次离子质谱分析（SIMS）	利用溅射离子的能量分布、质荷比分析元素及同位素	ϕ1 μm ~ ϕ1 mm	≤2 nm	10^{-6}	全元素（包括 H、He）及同位素定性分析，元素深度分布，灵敏度高
电子能量损失谱分析（EELS）	测定非弹性背散射特征能量电子的能量损失谱，进行成分分析	ϕ10 nm	0.5 ~ 2 nm	0.3% ~ 0.5%	表层面分（Li ~ U）的测定，横向分辨率高，适宜分析表面吸附，半导体表面状态
离子散射谱分析（ISS）	测定一定角度散射的离子能谱，鉴定元素	ϕ100 μm	表面单原子层	10^{-4} ~ 10^{-1}	测定表面最外层原子（Li ~ U）及吸附元素的成分，质量分辨率一般为被测质量数的 5%

编写：王从曾（北京工业大学）

第 6 章　涂覆层表面粗糙度的检测

涂覆层的表面粗糙度是指涂覆层表面在微观波动范围内的凸凹不平程度，其本质是涂覆层的实际表面几何形状对其理想几何形状的变动量，属于表面不平整性的范畴。

涂覆层表面粗糙度的高低，不仅直接影响产品的外观质量，也影响到涂覆层的耐蚀性、耐磨性、工件精度乃至于涂覆件在使用中的强度、噪声和动力消耗等，最终将使使用寿命受到影响。所以，在涂覆层外观检测时，不仅对装饰性和防护-装饰性涂覆层的粗糙度必须检验外，某些功能性涂覆层如耐磨涂覆层、耐蚀涂覆层等更应该进行表面粗糙度的检测。

就涂覆层的外观质量而言，粗糙度和光亮度之间有一定的依从关系，即涂层的粗糙度愈低，光亮度愈高，涂覆层的外观质量一般就愈好。但是，无论从两者的本质或标定方法与标准，却不具有同一性。有的涂覆层表面光亮度很好，但其粗糙度并不低，而有些涂覆层表面的光亮度差，但其粗糙度却很低。所以，涂覆层的表面粗糙度和光亮度两项指标，应予以严格区分，不可混淆。

粗糙度的评定有两种体系，一种为中线制（Centerline），亦称 M 制，另一种为包络线制（Envelop line），亦称 E 制。目前，我国及世界上大多数国家均采用中线制，只有法国和德国采用包络线制。根据我国的表面粗糙度（GB/T 1031—1995）规定，采用轮廓最大高度值 R_y（或 R_{max}）、轮廓 10 点高度值 R_y 和轮廓算术平均偏差 R_a 三种参数来表征表面粗糙度，依次称为最大高度，10 点平均粗糙度和中心线平均粗糙度。以轮廓中线作为测量表面粗糙度的基准线，轮廓中线（M）的几何形状与被测表面一致（如直线、圆弧等）。并将测量轮廓加以划分，即在规定的长度范围内，使被测轮廓上的各点至轮廓中线的距离（y_1、$y_2 \cdots y_n$）的平方和为最小。所以轮廓中线是一条理想线，也称平均线。

轮廓算术平均偏差 R_a（中心线平均粗糙度）的定义是，在基本长度内，被测轮廓上各点至轮廓中线距离（y_1、$y_2 \cdots y_n$ 取绝对值）的总和的平均值。如图 16.6-1 所示，轮廓线上各点到中线 M 的距离时 y_1、$y_2 \cdots y_n$，根据 R_a 的定义，有

$$R_a = \frac{1}{l}\int_0^l |y| ax = \frac{1}{n}\sum_{i=n}^{n} |y_i| \qquad (16.6\text{-}1)$$

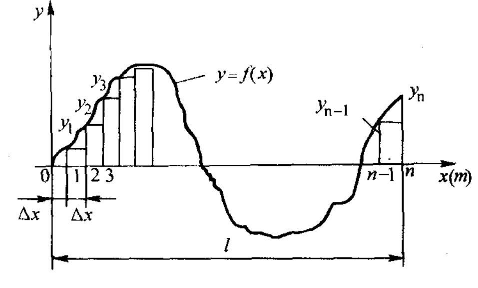


图 16.6-1　轮廓线

在实际应用中，R_a 值可以通过粗糙度仪直接积分获得。

轮廓微观不平度 10 点高度值，即 10 点平均粗糙度 R_z 的定义是：在测量长度内的 5 个最大轮廓峰高的平均值与 5 个最大轮廓谷深的平均值之差，即

$$R_z = \frac{1}{5}[(h_2 + h_4 + h_6 + h_8 + h_{10}) - (h_1 + h_3 + h_5 + h_7 + h_9)] \qquad (16.6\text{-}2)$$

式中，h_2、h_4、h_6、h_8、h_{10} 为 5 个最大轮廓峰高值，h_1、h_3、h_5、h_7、h_9 为 5 个最大轮廓谷深值，如图 16.6-2 所示。

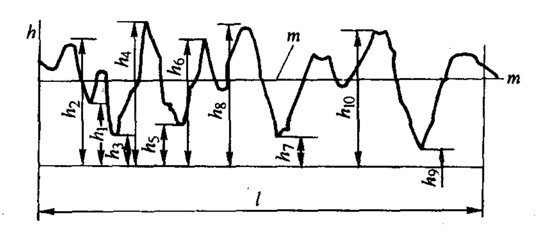


图 16.6-2　10 点平均高度示意图

由于 R_z 值不能在专用粗糙度仪上直接测出，人工目测又容易产生误差，而且在面积较小的表面涂覆件上又因在基本长度内不具备 5 对峰谷的条件，所以选用 R_z 值不及选用 R_a 值普遍。一般在要求不高的情况下，R_a 值可以采用 R_z 值作如下近似换算，

$$R_z = 4.5R_a^{0.975} \qquad (16.6\text{-}3)$$

轮廓最大高度值 R_y（用 R_{max} 表示，又称为最大高度），如图 16.6-3 所示。在断面曲线上取一基准长度，用平行于轮廓中线的两条直线将曲线的峰谷包络，测出两条直线间的纵向距离，该距离作为 R_y 值。

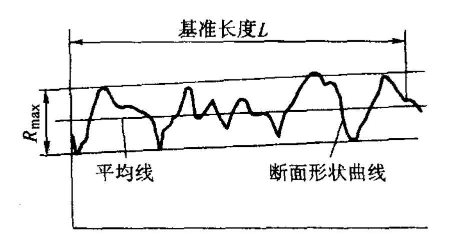


图 16.6-3　最大高度

表面粗糙度的三种参量的数值是不同的。最大高度值和 10 点和平均粗糙度值几乎相等，中心线平均粗糙度随轮廓曲线形状不同而异。在一般的表面粗糙度检测中，主要采用 R_a 和 R_z.两种参数，其中 R_y 用的更普遍。

根据 GB/T 1031—1995 规定，粗糙度的标准符号由两条不等长且与被标记面投影轮廓线成 60°左右倾斜的实线组成。关于常用的表面粗糙度参数 R_a 及其他参数 R_y 和 R_y 的标准示例，如表 16.6-1 和表 16.6-2 所示。

表 16.6-1　表面粗糙度 R_a 的标注示例

代号	意义	代号	意义
3.2 √	用任何方法获得的表面，R_a 的最大允许值为 3.2 μm	3.2 √(○)	用不去除材料的方法获得的表面，R_a 的最大允许值为 3.2 μm

续表 16.6-1

代号	意义	代号	意义
3.2	用去除材料的方法获得的表面，R_a 的最大允许值为 3.2 μm	3.2 1.6	用去除材料的方法获得的表面，R_a 的最大允许值为 3.2 μm，最小允许值为 1.6 μm

表 16.6-2　表面粗糙度其他参数标注示例

代号	意义	代号	意义
R_y3.2	用任何方法获得的表面，R_y 最大允许值为 3.2 μm	R_z 3.2 1.6	用去除材料的方法获得的表面，R_z 的最大允许值为 3.2 μm 最小允许值为 1.6 μm
R_x20	用不去除材料的方法获得的表面，R_y 的最大允许值为 20 μm	R_a 3.2 12.5	用去除材料的方法获得的表面，R_a 的最大允许值为 3.2 μm，R_y 最大允许值为 12.5 μm

表面粗糙度测量属于微观长度计量。目前采用的方法可分为接触方式和非接触方式两大类。接触式是指在检测过程中，仪器的探测器（触针）确实地触到被测件的表面上，此类方法主要有粗糙度仪法（轮廓仪法），这种方法对于高抛光度和软质材料表面容易造成划伤。非接触式是指检测过程中，仪器不与被检测件表面直接接触，属于表面无损检测。非接触式主要有样板对照法和光学仪器及现代表面分析仪器方式，如光干涉法、光电变位法、散斑法，扫描隧道显微镜等方法。由于各种测量方法的测量范围及分辨率的不同，因而应按具体情况选择测量方法。几种方法的测量范围如图 16.6-4 所示。

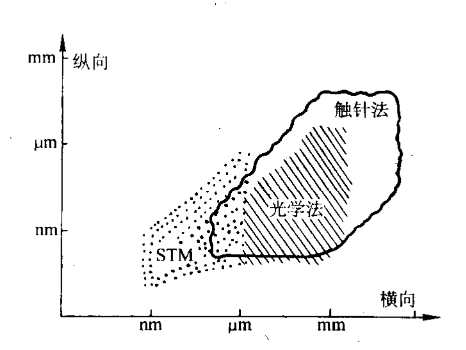


图 16.6-4　几种方法的测量范围及分辨率的比较

为了能正确地反映涂覆层表面粗糙度的真实情况，在检验中要注意以下问题：①测量方向。由于加工方法和涂覆方法不同，可能会造成不同方向上的粗糙度不同。因此，在检验粗糙度时，应严格按技术文件规定的测量方向进行，若文件未规定时，则应在能得到 R_a 或 R_z 值最大的方向上进行测量；②测量部位。由于不同的部位涂覆层的粗糙度值不完全相同，所以在测量表面粗糙度时，应按技术文件规定的部位或主要表面有代表性的一处或几处进行；③表面缺陷。如针孔、麻点、毛刺或划伤等，缺陷不计入粗糙度值内，不能作为评定粗糙度是否合格的标准；④取样长度和测量长度。基本长度和测量长度应按规定进行，防止形状误差和波纹度对测量结果的影响。

1　样板对照法检测

样板对照法属于比较法，是一种简单的表面粗糙度检测方法。其方法是用标准样板或实物零件，通过人工触觉（如指甲）或肉眼观察（可借助放大镜、比较显微镜）的方法将产品与样板进行比较而评定等级。这种方法的优点是操作简便，适用于生产现场使用。但由于不能测量粗糙度的具体数值，只能进行定性评定，所以仅能用于对粗糙度测量要求不十分严格的场合。用样板对照法测量时，需要使用经计量部门严格检验和评定级别的粗糙度标准样板，与被检测的样品作目测比较，反复观察两者的表面丝纹，反光性和色泽，最后以受检涂层的粗糙度与某一标准粗糙度样板相似时该标准样板的粗糙度作为受检样品的粗糙度。

这里介绍一种采用 ISO 表面粗糙度比较样块进行检测（ISO8503/1）的方法。ISO 表面粗糙度样块是一块分为四个部分的，具有根据该标准定义的基准表面粗糙度的平直板，其外形尺寸如图 16.6-5 所示，有部分粗糙度数值如表 16.6-3 所示。ISO 表面粗糙度样块有两块，一块反映喷射棱角砂类磨料而获得的表面粗糙度特征，称为“G”样块；另一块反映喷丸类磨料而获得的表面粗糙度特征，称为“S”样块。

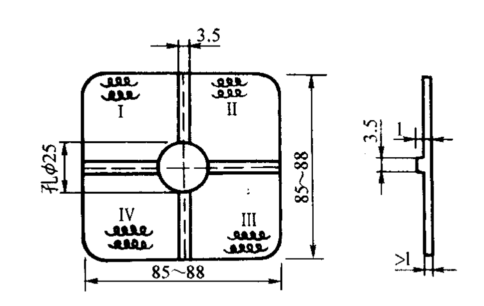


图 16.6-5　表面粗糙度样块

表 16.6-3　ISO 表面粗糙度样块参数　　μm

部位	喷砂表面		喷丸表面	
	名义读数	允差	名义读数	允差
Ⅰ	25	3	25	-3
Ⅱ	60	10	40	5
Ⅲ	100	15	70	10
Ⅳ	150	20	100	15

当用显微镜测量时，名义读数指 R_y，当用触针仪测量时，名义读数为 R_a。

该标准的表面粗糙度按喷丸和喷砂划分为“细级”、“中级”和“粗级”，其范围列入表 16.6-4 中。评定喷射清理后钢材表面粗糙度等级的步骤是：根据喷射清理所用的磨料，选择合适的 ISO 样块，将其四个区域依次与被测表面进行对照，根据表 16.6-4 所列情况确定被测表面的粗糙度等级。观察时可采用大于 7 倍的放大镜或采用触摸法。



表 16.6-4 表面粗糙度等级划分

细级	粗糙度等于或大于样块区域Ⅰ而小于区域Ⅱ的数值
中级	粗糙度等于或大于静块区域Ⅱ而小于区域Ⅲ的数值
粗级	粗糙度等于或大于静块区域Ⅲ而小于区域Ⅳ的数值

校验 ISO 表面粗糙度样块的方法有显微镜调焦法（ISO 8503/3）和触针测量法（ISO 8503/4）。

2 轮廓仪法（触针法）检测

触针式轮廓仪测量法属于接触测量法。其类型有机械式、电动式和光电式等。由于电动式具有体积小、质量轻、倍率高，测量迅速方便，并能直接显示 R_a 值等优点，所以被广泛应用。典型的电动式轮廓仪的组成及工作原理如图 16.6-6 所示，主要由金刚石针尖和钛酸铅压电晶体组成的测量传感器、传动器、信号放大器、数据采集、记录及显示系统组成。其工作原理是：当传动器使测量传感器的金刚石针尖在被测样品表面上平稳移动一段距离时，由金刚石针尖顺着被测表面上波峰与波谷上下位移产生一定的振动量，其振幅的大小通过压电晶体转换为电信号，然后经信号放大器放大后，再由记录、显示仪器将测得的粗糙度值记录并显示出来。

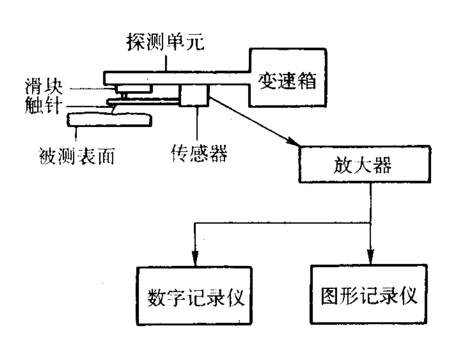


图 16.6-6 电动式轮廓仪示意图

实际测量时，考虑到触针的破损、磨耗及测定压力等因素，一般使用的触针尖端都具有一定大小的曲率半径。所以最终记录的表面轮廓图形并非被测表面的真实凸凹不平度，而是以触针尖端为半径的球面运动轨迹所包络的表面凸凹不平度，即峰为圆，谷底为尖角状的曲线；而且触针尖端往往不能接触到谷底，所以与实际情况有一定的误差。这种情况，在实际测量时应引起注意，尽可能选择合适的触针。日本 JCSB 0615 中规定了根据所测定的表面粗糙度来选择适当的触针尖端半径值，如表 16.6-5 所列。

表 16.6-5 触针尖端半径的标准值

表面粗糙度 $R_a/\mu m$	0.02～0.16	0.32～5	10～80
触针尖端半径 $r/\mu m$	5	10	30

为了保证触针能确实接触被测表面，需对触针施加一定的测定压力。测定压力大小对实际测量有很大影响。压力太小，触针与表面接触不好；压力太大则容易造成被测表面划伤，影响测定值。因此，测定时应选择合适的测定压力。

实际测量时，测定压力的确定，一般是通过预先试验，用显微镜观察表面划伤情况直至调整到合适为止。表 16.6-6 是日本标准 JISB 0651—1995 对测定压力标准值的规定，可供参考。但是对于铝这样的材料，载荷应更低一些；对于磷化或涂料涂装的表面，测定压力建议用 0.98 mN。

表 16.6-6 测定压的标准值

表面粗糙度 $R_a/\mu m$	0.02～0.16	0.32～5	10～80
测定载荷/mN	4.9	9.8	98

表面轮廓仪不仅可以测定样品表面一维方向的粗糙度，还可以进行三维轮廓曲线的测绘，如图 16.6-7 所示。目前三维粗糙度测量仪已有应用和商品出售。

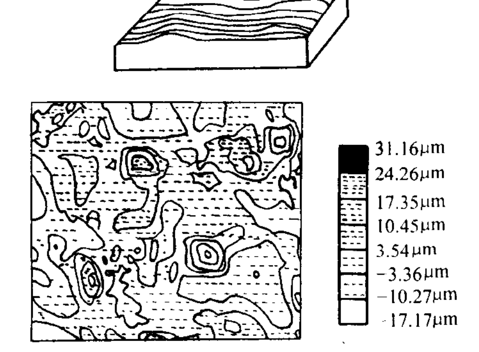


图 16.6-7 三维轮廓曲线值和等高线

用轮廓仪进行表面粗糙度测量的具体方法为：

1）仪器使用前，按说明书进行检查和调整，并作矫正。

2）将被测样品表面擦拭干净，检查表面上有无不正常缺陷，以免损伤金刚石针尖。

3）将被测样品按要求置于工作台上，并使测量头金刚石针尖与被测样品表面平行接触。

4）按下测量按钮，待指针固定在仪表某一位置上后读出表上的 R_a 值，重复操作 2～3 次，当 R_a 值误差不大时，记录测得的 R_a 示值。

5）根据测得的 R_a 示值，确定被测样品的表面粗糙度。

操作时还应注意：

1）更换测量头时，必须重新按要求校正仪表的基准示值。

2）连续测量时，应按每隔一段时间进行校正和校对。

3）必要时，在被测样品表面测定 2～3 个部位的表面粗糙度，然后计算平均值。

3 干涉显微镜法

干涉显微镜法，是用光波的波长作为基准尺寸来测量表面粗糙度中的峰谷深度，再用显微镜进行高倍放大后观察。所以这类仪器又称作“显微干涉仪”。

所谓光的干涉，是指两束或两束以上的相干光相遇时，在其重叠区产生的明暗条纹现象。相干光是指具有相同频率、相位差保持不变，在同一传播方向上的同一平面内振动的光。相干光一般可由同一光源发出的光经分解后获得。

如图 16.6-8 所示，在折射率为 n_0 的均匀介质中，有一折射率为 n_c、厚度为 h 的透明薄膜，N_0、N_s 分别为薄膜的上下界面。设由单色光源 S 发出的单色光照射到 N_0 界面的 A 点时，一部分由 A 点反射，另一部分进入薄膜并在 N_s 界面的 B 点反射，再经过 N_0 折射而出，这两束光线经过透镜 DE 会聚于 P 点成像。由图 16.6-8 可见，点 A 的反射光和点 B 的反射光是同一入射光的两部分，只是经历了不同的路径而有恒定的相位差，因此它们是相干光。这两束光在焦点 P 反射成像时有光程差 Δl

$$\Delta l = AN = AC\sin\theta = 2h\tan\theta'\sin\theta \qquad (16.6\text{-}4)$$

由折射定律，有



$$n_c \sin\theta' = n_0 \sin\theta \tag{16.6-5}$$

因为 $$AB = BC = \frac{h}{\cos\theta'} \tag{16.6-6}$$

所以可导出 $$\Delta l = 2n_c h\cos\theta' \tag{16.6-7}$$

对于光的波长 λ，总相位差以 $\Delta\varphi$ 表示，可以得到

$$\Delta\varphi = \frac{4\pi}{\lambda} n_c h\cos\theta \tag{16.6-8}$$

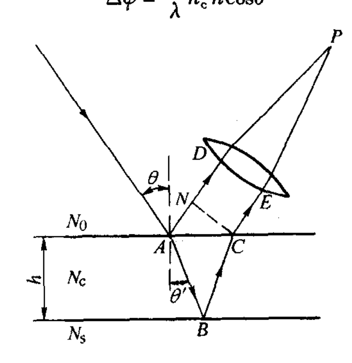


图 16.6-8 光的薄膜干涉原理图

当光在折射率不同的物质界面反射时，可以认为只移动π位相。而焦平面点 P 的像，在满足式（16.6-9）的条件时，两光波重合，可获得最大亮度的明亮条纹；而满足式（16.6-10）的条件时，两光波强度相抵消，可获得最小强度的暗条纹。因此，若用平行的相干光照射这种薄膜时，P 点的焦平面上，相应满足式（16.6-9）、式（16.6-10）的条件而形成明暗相间的条纹图案。

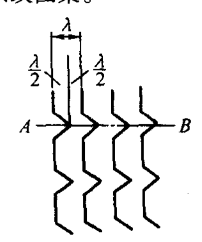


图 16.6-9 干涉条纹示意

$$2n_c h\cos\theta \pm \frac{\lambda}{2} = m\lambda \quad m = 0、1、2、\cdots（亮条纹） \tag{16.6-9}$$

$$2n_c h\cos\theta' \pm \frac{\lambda}{2} = m\lambda \quad m = \frac{1}{2}、\frac{3}{2}、\frac{5}{2}、\cdots（暗纹） \tag{16.6-10}$$

利用光的干涉测量粗糙度的原理是，当被测表面完全平整光亮时，干涉产生的明暗条纹为平直条纹，当被测面有凹凸不平现象时，产生的干涉条纹就会产生局部弯曲，如图16.6-9所示。若光的波长为 λ，两暗条纹的中心距为 $\lambda/2$。则被测表面的波峰高波谷深 h_y 为

$$h_y = \frac{n\lambda}{2} \tag{16.6-11}$$

式中，n 为干涉条纹的移动量。因此可以通过测量干涉条纹的移动量 n 而测得表面粗糙度。

图 16.6-10 为三种干涉显微镜的基本光路图，图（a）中表示物镜以下为干涉装置，而物镜以上则与金相显微镜相同。它是把半透明、半反射镜放在物镜和被测表面之间，将标准反射面与被测面重叠起来。这种方式由于不能使用高倍物镜，所以不能测定较低粗糙度的表面。图（b）中，在镀银的半透半反镜后面安放两个物镜，它可使用高倍物镜，适合于精加工表面的测定。图（c）中，在被测面上放置一个标准反射面，这是最简单的一种方式，它可以反复进行干涉。干涉条纹清楚，不过不能使用低倍物镜，故适用于高粗糙度测量。

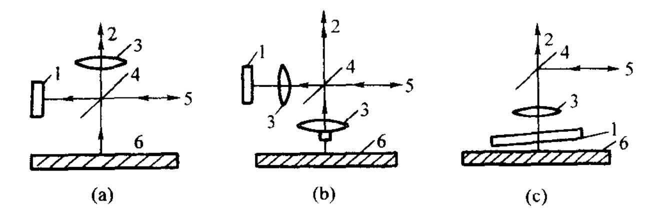


图 16.6-10 干涉显微镜的基本光路图

1—标准反射面；2—目镜；3—物镜；4—镀银半透半反镜；5—光源；6—被测件

4 散斑法

散斑法的基本原理与干涉显微镜法相似，即指一束相干光经被测表面反射后，由于被测表面轮廓的高低不平引起反射光束之间的光程差的变化，从而导致反射光空间内的光干涉现象，这种光干涉现象称为散斑法。图 16.6-11 即为其原理图。由图可见，由激光器 4 发出的光束经反射镜 2 反射后，由扩散泵系统 3 扩展成一束平行光，经光栏 7 后由聚光镜 6 汇聚到被测样品 5 上。一个粗糙表面受局部相干光束照射，其反射光光束呈现出由亮暗斑点组成的散斑图案。当被测面轮廓起伏在一定范围（一般为入射光波长的 1/4）时，起伏的程度越大，光的干涉现象越明显。其反差（对比度）也越大。测量时样品沿箭头方向移动，反射光斑经过小孔 8 后，由光电倍增管 9 接受，然后送入分析系统 1 进行分析处理。

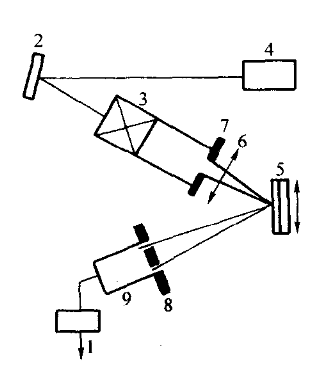


图 16.6-11 散斑法的基本原理

对一组不同表面粗糙度的研磨样品，用轮廓仪测定出各自的 R_a 值，然后探测出对应每一样品的最大像面散斑对比度（V_{max}）值，即可获得如图 16.6-12 所示的 $V_{max}-R_a$ 标准曲线。具体测量时，只要将样品的检测结果与 $V_{max}-R_a$ 标定曲线相对比，或者将标定曲线预先存储于单板机内存之中，就可以在相同测量条件下对被测样品进行测量，最后间接给出所测工件的表面粗糙度 R_a 值。

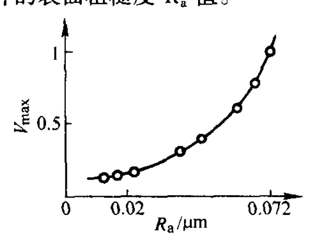


图 16.6-12 $V_{max}-R_a$ 标准曲线

5 显微镜调焦法

利用显微镜调焦法也可以进行表面粗糙度的检测。具体方法是，将待测样品置于显微镜的物镜下（与普通金相检验



相同)，保持被测面在水平方向的平行，调节物镜（或载物台)，首先聚焦于视野内的最高峰点，然后再移动物镜，聚焦于同一视野内的最低谷点。物镜移动的距离即为该视野内最大峰谷高度 h_y。在被测面上不同点进行重复测量，即可得到一组 h_y 值，从而可以计算出 h_y 的平均值。

6　扫描隧道显微镜法

用扫描隧道显微镜进行表面粗糙度检测的基本原理参见看本篇第 3 章，这种方法可以获得 0.01 nm 的垂直方向分辨率和 0.5 nm 的水平方向分辨率。

关于涂覆层表面粗糙度测量的详细规定可参见下述标准：

GB/T 3505—2000　表面粗糙度　术语　表面及其参数。

GB/T 1031—1995　表面粗糙度　参数及其数值。

GB/T 13288—1991　涂装前钢材表面粗糙度等级的评定（比较样本法)。

ISO 468：1982　表面粗糙度—参数、参数值的给定要求的通则。

编写：王从曾（北京工业大学）



第 7 章　涂覆层的孔隙率检测

涂覆层孔隙率是描述涂覆层密实程度的一项质量指标，是反映涂覆质量的定量指标之一。由于涂覆层是通过多种表面工程技术，将微小颗粒或分子（原子）堆积（或沉积）于基材表面而形成的材料，因此受制备方法、工艺条件的影响，往往难以能达到块体材料那样致密的程度。其中或多或少存在着一些微小孔隙，其密度一般也少于相同成分的块体材料。对涂覆层孔隙的要求，根据涂覆层的制备方法、基体、涂覆层材料以及使用条件的不同也各不相同。从应用的角度考虑，按照涂覆层的工作条件，对孔隙率的要求也不完全一致。例如，要求涂覆层实密的功能性涂覆层（密封涂层），要求孔隙率越少越好；对于防腐蚀、抗氧化涂覆层，腐蚀性气体或液体会通过孔隙侵入到基体表面，使基体材料遭受损害，要求涂覆层孔隙越少越好，在必要的情况下还要进行封孔处理；对于某些要求电磁等物理性能的涂层，则只要所要求的物理性能符合规定，一般对孔隙率没有特殊要求。此外，对于某些特定场合，如磨擦副的耐磨涂层，孔隙的存在有利于润滑剂的储存，允许有一定的孔隙存在；因此，如同其他表面工程质量控制指标一样，涂覆层的孔隙率的测定是一项重要工作。

从一般意义上讲，孔隙率是指涂覆层到基体通道中单位面积上气孔的数目，以气孔数（n/cm^2）表示；为了检测的方便，也有用涂覆层材料中气孔的体积占涂覆层几何体积的百分比（$\Delta V/V_0\times 100\%$）或用涂覆层密度与涂覆层材料的真实密度之比来表示孔隙率的。因此，涂覆层中孔隙的定义往往与涂覆层的制备方法和测量手段有关。例如对热喷涂层的孔隙率，一般用涂层材料在喷涂前后的体积膨胀率，即涂层材料在喷涂前后的体积相对变化率 α 来表示。

$$\alpha=\Delta V/V_0=(V-V_0)/V_0 \qquad (16.7\text{-}1)$$

式中，V 为喷涂后涂覆层的体积；V_0 为喷涂前材料的体积；ΔV 为喷涂前后体积的增量。

因此，上式也可以写成

$$\alpha=(V/V_0-1)\times 100\% \qquad (16.7\text{-}2)$$

实际上，测量喷涂前后材料的体积变化比较困难，所以可采用测量喷涂后涂覆层的体积和孔隙体积的方法进行。此时如用式（16.7-1）计算，则式中 V_0 应为涂覆层材料的体积，ΔV 应为喷涂后涂覆层材料的体积增量，即孔隙体积。另外由于质量保持不变时，体积与密度成反比关系，如用密度变化表示孔隙率时，则有

$$\alpha=\Delta\rho/\rho_0=(\rho_0-\rho)/\rho_0=(1-\rho/\rho_0)\times 100\% \qquad (16.7\text{-}3)$$

式中，ρ_0 为喷涂前涂层材料的密度；ρ 为喷涂层的密度；而且 $\rho_0>\rho$，$\alpha>0$。

涂覆层中孔隙大小、形态、分布因涂覆层制备加工方法而异。如电镀等方法形成贯通孔，而热喷涂则多为分散孔隙，因而检测方法各有不同。例如，对于导电涂覆层孔隙的检验。先根据试剂同铁及其合金基体通孔点的颜色反应，在滤纸上计数有色斑点的数目来评价的；非导电涂覆层的孔隙率，尤其是金属基体上的陶瓷孔隙率，一般是通过基体金属和辅助电极之间的涂层中通孔的电解阻抗来测量的。金属基体上的陶瓷涂覆层孔隙率也可用高压放电试验法进行检测；通过涂层的气体渗透率可测量用于浸蚀气体或液体的涂层的孔隙率，等等。

常用的涂覆层孔隙率检测方法有：滤纸法、涂膏法、直接称量法、浸渍法、电解显像法、置换法、显微测量法等。

1　滤纸法

（1）试验原理

滤纸法是将浸有测试溶液的湿润滤纸贴于经预处理的被测样品表面，滤纸上的相应试液渗入涂覆层的孔隙中与基体金属或中间镀层相互作用，基体金属或中间层金属被腐蚀产生离子，透过孔隙由指示剂在滤纸上产生具有特征颜色的斑点，然后以滤纸上有色斑点的数量来评定涂覆层的孔隙率。这种方法适用于检验钢铁或铜合金表面上的铜、镍、铬、锡等单金属镀层和多层镀层的孔隙率。

（2）试剂成分

通常，试剂由腐蚀剂及指示剂组成。腐蚀剂要求只与基体金属或中间镀层作用而不腐蚀表面镀层，一般采用氯化物等；指示剂则要求与被腐蚀的金属离子产生特征显色作用，常用铁氰化钾等。试剂的选择应按被测样品的基体金属（或中间镀层）种类及镀层性质而定。常用试剂如表 16.7-1 所列。配制时所用试剂均为化学纯，溶剂为蒸馏水。

表 16.7-1　滤纸法常用试剂

试剂序号	试剂配方/$g\cdot L^{-1}$	滤纸粘贴时间/min	基体或中间层金属	镀层金属	斑点特征
1	铁氰化钾 10 氯化铵 30 氯化钠 60	10	钢	铬	蓝色点，孔隙至钢基体
				镍－铬	红褐色点，孔隙至镀铜层
				铜－镍－铬	黄色点，孔隙至镀镍层
			铜及铜合金	铬	红褐色点，孔隙至镀铜层
				镍－铬	黄色点，孔隙至镀镍层
2	铁氰化钾 10 氯化钠 20	钢件 5	钢、铜及其合金	镍	蓝色点，孔隙至钢基体
		铜件 10		镍	红褐色点，孔隙至铜基体
		10	钢	铜－镍	蓝色点，孔隙至钢基体
				镍－铜－镍	红褐色点，孔隙至镀铜层
					黄色点，孔隙至镍层
		20	钢	铜	蓝色点，孔隙至钢基体
3	铁氰化钾 10 氯化钠 5	60	钢	锡	蓝色点，孔隙至钢基体



(3) 试验方法

1) 被测样品表面用有机溶剂或金属洗净剂仔细清除掉油脂及污物，再经蒸馏水清洗后，用滤纸将表面吸干。如样品为镀后的立即检验可不要脱脂，用蒸馏水洗净干燥即可。

2) 据受检样品的镀层及基体种类，按表16.7-1选择相应的试剂配方，配制好试剂溶液。将洁净的滤纸浸入试剂，然后将浸有试剂的滤纸紧贴在被测样品表面，滤纸与样品表面之间不得有气泡残留。至规定时间后揭下滤纸，用蒸馏水小心清洗后贴于玻璃板上晾干备测。一次试纸面积应大于10 cm^2。

3) 为了显示直至钢、铜或黄铜基体上的孔隙，可在带有孔隙斑点的滤纸上加滴含量为4%亚铁氰化钾的溶液，这时滤纸上原已显示的试剂与镀层作用而产生的黄色斑点消失，剩下至钢铁基体的蓝色斑点或至铜底层的红色斑点。

4) 为了显示直至镍层的孔隙，可将带有孔隙斑点的滤纸，放在清洁的玻璃板上，并在滤纸上均匀滴加含量为500 mL/L的氨水合二甲基乙二醛肟2 g/L的溶液。这时滤纸上显示镍层的黄色斑点转变为玫瑰红色，而原显示至铜层及钢铁基体的有色斑点转为无色。

5) 检验外层为铬层的多层镀层时，应在镀铬后放置30 min后进行。对在钢铁、铜及铜合金基体上的铬层，测量至铜层（铜基体）的孔隙时，其有色斑点不完全印在滤纸上，因此可除去滤纸直接在镀层表面检查红色斑点。

(4) 结果检测与评定

把滤纸放在自然光或荧光灯下直接观察相应镀层的有色斑点，并用刻有厘米米格的有机玻璃板覆于滤纸表面，分别计算每1 cm^2 方格内的多种有色斑点数目，并将所得的点数相加，最后根据滤纸与样品的接触面积计算孔隙率。

$$孔隙率 = N/S \qquad (16.7\text{-}4)$$

式中，N 为有色斑点数；S 为受检面积。在计算孔隙数目时，按斑点直径大小作如下计算，斑点直径在1 mm以下，每点以1个孔隙计；斑点直径在1 mm以上3 mm以下的，每点以3个孔隙计；斑点直径在3 mm以上5 mm以下的，每点以10个孔隙计。一般以三次试验的算术平均值评定孔隙率测试结果。

2　涂膏法

涂膏法的测试原理与滤纸法相同，即把含有试剂的膏状物均匀地涂抹于经过清洁和干燥处理的受检样品表面。通过泥膏中的试剂渗透过涂覆层孔隙，与基体或中间层金属作用，生成具有特征颜色的斑点，最后以膏体上有色斑点的数目来评定涂覆层的孔隙率。

这种方法的适用范围与滤纸法相同，但更适宜于那些具有一定曲面的样品或零件。

(1) 膏剂的组成与配制

检测用的膏剂主要由腐蚀剂、指示剂和泥膏等组成。腐蚀剂及指示剂的作用和要求与贴滤纸法相同。膏泥材料用颜色洁白而不干扰腐蚀反应的稳定化学物质，常用二氧化钛粉剂。常用膏剂的组成与适用范围如表16.7-2所列。

表16.7-2　涂膏法常用膏剂的组成及应用

编号	基体金属	镀层	膏剂组成	斑点颜色
1	钢	所有镀层	α-α联苯吡啶或邻菲罗啉盐酸，二氧化钛	红色
2	铜及其合金	除锌、镉以外的镀层	1. 镉二苯基对二氨基脲，醋酸过硫酸铵，甘油，二氧化钛 2. 试剂Ⅱ过硫酸铵，氨水，二氧化钛	红-棕色 红色
3	锌及其合金	所有镀层	二苯基硫代对二氨基脲，氢氧化钠，酒精，二氧化钛	玫瑰红-淡紫色
4	铝及其合金	所有镀层	铝试剂，过氧化氢，二氧化钛	玫瑰红色

注：不适用测定锡及其合金镀层的孔隙。

配制时，所用试剂均为化学纯级，溶剂为蒸馏水。具体配制方法如下：

一号膏泥：将0.1～0.2 gα-α联苯吡啶或邻菲罗啉溶于0.1～0.2 mol/L盐酸溶液中，溶解后加入10～15 g二氧化钛粉末，调成糊状备用。此膏泥有效期为14天。

二号膏泥：在水浴中加热冰醋酸，取10 mL经计量配成的20%二苯基对二氨基脲醋酸溶液（即溶液1），加入15～30 g二氧化钛粉末，调成糊状。然后依次加入10%过硫酸铵氨溶液（将过硫酸铵直接溶于浓氨水的溶液，即溶液2）和甘油，其用量按溶液1、2和甘油的体积比为1:1:0.5，经充分搅匀后备用。此膏泥有效期为2～3天。

三号膏泥：在100 mL蒸馏水中加入5～15 g过硫酸铵和5～20 mL的氨水（密度0.91 g/cm^3），配成过硫酸铵溶液（即溶液3），与同等体积的2%镉试剂（Ⅱ）水溶液（即溶液4）混合，然后以每10 mL混合液加入12～15 g二氧化钛粉末，调成糊状备用。此膏泥有效期为3～4天。

四号膏泥：将0.5 g二苯基硫代对二氨基脲溶于10 mL酒精溶液中，溶解后加入20～30 g二氧化钛粉末，搅匀后再加入二倍体积的0.5 mol/L氢氧化钠溶液，调成糊状备用。此膏泥有效期为3～4天。

五号膏泥：在20%的铝试剂水溶液中，按每10 mL溶液加入15～20 g二氧化钛粉末及相当于铝试剂溶液1/2体积的过氧化氢（密度为1.14～1.15 g/cm^3），搅拌均匀成糊状备用，此膏泥的有效期为3～4天。

(2) 检验方法

1) 样品准备与贴滤纸法相同。

2) 在经预处理净化过的样品表面上，用毛刷或其他方法均匀地涂覆选择好的膏泥，5～10 min后，直接观察涂膏层上的有色斑点。膏泥用量为0.5～1 g/dm^2。

3) 检验结果及评定参照贴滤纸法进行。

3　浮力法

此法适用于热喷涂层的空隙率测定。具体方法是，把涂层从样品基体上刮下来，并在其表面上薄薄的涂一层凡士林，然后用细丝绳吊起来，分别测出它在空气中和水中的不同重量，通过以下公式计算涂层孔隙率：

$$\alpha = \left[1 - \frac{w_Z/\rho_Z}{(w - w')/\rho_w - w_C/\rho_C - w_V/\rho_V}\right] \times 100\% \qquad (16.7\text{-}5)$$

式中，ρ_Z 为构成涂层材料的密度；ρ_w 为纯水的密度；ρ_C 为吊挂样品的金属丝的密度；ρ_V 为凡士林的密度；w_Z 为涂层在空气中的质量；w_C 为浸入水部分的金属丝质量；w_V 为涂层表面凡士林的质量；w 为涂层、金属丝、凡士林在空气中的总质量；w' 为用金属丝吊挂着的涂有凡士林的涂层在纯水中的质量。

4 直接称量法

直接称量法主要用于热喷涂层孔隙率的检验。其具体方法如图16.7-1所示，先按规定尺寸加工一个带槽的金属圆柱体，并称出其质量，再将圆柱形基体上切好的槽部进行喷涂后，用砂纸磨削涂层的其余部分，并经加工成规定尺寸的圆柱体。分别称量喷涂前后的两个圆柱体的质量，按下式即可计算出喷涂层孔隙率

$$\alpha = 1 - w_2/w_1 = [1-(w - w_0)/\rho V] \times 100\% \qquad (16.7\text{-}6)$$

式中，w 为喷涂层并经加工后圆柱体的质量；w_0 为未喷涂时带凹槽圆柱体的质量；w_2 为涂层的实际质量，$w_2 = w - w_0$；w_1 为与样品上的喷涂层同体积的喷涂材料的密度；V 为喷涂层体积（样品表面凹槽体积，可按图样计算）。

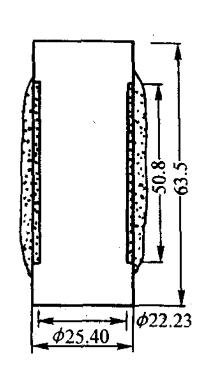


图 16.7-1 直接称量法样

对浮力法和直接称量法，其喷涂材料的相对密度是计算孔隙率的基础。但由于涂层内含有喷涂过程中产生的氧化物等原因，而使涂层相对密度与原材料的相对密度有所不同。所以，这样测得的孔隙率值，起码会有因此而产生的误差。

另外，如果是由于喷涂中加热而发生相变的喷涂材料，在测定时，应注意涂层材料的变化。

5 孔隙率的其他测定方法

1）浸渍法　将试样浸于相应试液中或将相应试样灌注于被测样品某一局部表面，通过试液渗入孔隙与基体或中间层金属产生作用，在涂履层表面上产生有色斑点，然后检查涂履层表面有色斑点数目来评定涂履层孔隙率。此法适用于检验钢铁、铜及铜金属和铝合金基体的镀层孔隙率。

2）电解显像法　将被测样品作为阳极，另一辅助电极作为阴极，在相应的电解液中进行电解。通过电解使样品由孔隙而暴露的基体金属或中间镀层产生腐蚀，最后以试样表面出现腐蚀斑点的图像及腐蚀点的多少来评定镀层的孔隙率。此法适用于各种阴极性镀层的孔隙率检测。

3）置换法　将被测样品放入相应的试液中，利用电位较负的基体与试验中的铜离子发生置换反应，使镀层孔隙处产生置换铜斑点，最后以试样表面的置换斑点数来评定镀层的孔隙率。此法适用于检验钢铁或镍合金基体上的镍，铬镀层的孔隙率。

4）显微观察法　用一定倍率的金相显微镜观察镀层表面孔隙，或对镀层按顺序截取的相互平行的截面来检验镀层的孔隙率。此法适用于镀金，镀锡层等孔隙率检验。

5）渗透液体的称量法　这种方法是在测定从基体上剥下来的涂层样品重量后，再将样品浸入甲苯中沸腾 1 h，然后测量样品在甲苯中的质量。因为甲苯通过在涂层内连通着的气孔迅速向内部渗透，所以可以测知与表面不连通的气孔的孔隙率。测量后，再把样品置于减压状态下加热，看样品是否能恢复到原先的质量。

6）放电试验法　放电法是根据火花放电的原理来检测金属基体上陶瓷涂层孔隙率的方法。将高压电源的接地端与基体相连，使高压端子在样品表面一边轻轻的接触，一边移动，用是否有火花放电来检测涂层有无气孔及气孔数量，以被测表面单位面积上的气孔数目表示气孔率的大小。

7）根据透气性进行比较的检测方法　这种方法虽然不能直接测出孔隙率，但可以通过对涂覆层透气性的测定来间接的进行比较。透气性是气体通过涂层的一种性质，它与气孔的存在有密切关系，但不一定以孔隙率的大小表示。孔隙率仅仅表示涂覆层内气孔存在的量，而透气性还要受涂层结构及气孔的形状、分布，是否相连和贯通等因素的影响。所以对于耐蚀、耐热的涂覆层，透气性是作为一个主要性质来讨论的。

虽然测定涂层透气性的方法及其表示法有多种，但大体上都是用如图16.7-2所示的装置来进行的。把从基体上取下的涂覆层样品 S 置于样品台 A 上，并用石蜡将其边缘粘贴封住不使漏气。此时必须注意石蜡不能粘到有效透气面积上。打开阀门 C，使水从阀门 D 中注入容器 B，达到标线 a 处时，再将阀门 C、D 关闭，打开阀门 E、F，使容器内的水流出。这样，容器内的压力在大气压以下，空气就会通过被测样品 A 的气孔进入容器中。这时调节阀门的开关，使压力计 M 的水位 H 保持一定，也就是使空气流入状态稳定。这样，根据从阀门 F 流入量筒 G 的水，可测出流出 w 体积（cm^3）的水所需要的时间。此时间即为 w 体积的空气流入容器所需要的时间 τ（s）。

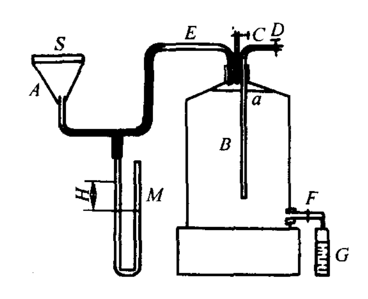


图 16.7-2 透气性的测定装置

若样品的厚度为 D（cm），则透气率 P 可用下式求出：

$$P = (DW) / (SH\tau) \qquad (16.7\text{-}7)$$

在测定时要注意，涂覆层如果被吸湿，则透气性会降低。另外必须使容器内的水量保持一定。其他气体和液体渗透性的测定也根据同一原理进行。

关于涂覆层孔隙率测量的详细规定可参看下述标准。

GB/T 17720—1999　金属覆盖层孔隙率试验评述。

GB/T 17721—1999　金属覆盖层孔隙率试验　铁试剂试验。

GB/T 18179—2000　金属覆盖层　孔隙率试验　潮湿硫（硫华）试验。

QB/T 3823—1999　轻工产品金属镀层的孔隙率测试方法。

SJ/T 11107—1996　金属覆盖层和合金电镀层的试验方法　第三部分孔隙率的电图示试验。

编写：王从曾（北京工业大学）

第 8 章　涂覆层的硬度检测

硬度是衡量材料软硬程度的一种力学性能指标，但是由于其检测方法的多样性，硬度的物理意义至今尚无统一的表达方式，可以将其定义为“材料抵抗残余变形和破坏的能力”或“材料抵抗弹性变形、塑性变形和破裂的能力”等。实际上，材料的硬度是材料的微观结构，键合方式、键合强度、弹性模量、屈服强度和加工硬化能力等一系列与力学性能有关因素的综合表现。由于硬度与材料的常规力学性能指标，如弹性模数、屈服强度、抗拉强度、耐磨性、疲劳强度等有密切的联系，测量方法亦比较简单，因而硬度检测成为材料力学性能测试中最常用的手段。对于涂覆层材料，由于其自身的特殊性，表征材料力学性能的常用指标，如弹性极限、抗拉强度、屈服强度以及伸长率等，难以直接通过力学性能实验的方法获得，因而硬度检测就成为涂覆层材料力学性能检测的首选方法。

硬度检测的方法很多，按其加载方式基本上可分为压入法和刻划法两大类。在压入法中，根据加载速率的不同可分为静载压入法和动载压入法。刻划法主要有划针法、莫氏硬度顺序法等。

静载压入法的测试原理是将一定的载荷施加到一定形状和大小的压头上，使之压入材料表面产生压痕，卸载后，通过测量压痕的面积或深度，再根据所加载荷与压痕面积或深度的关系求出其硬度值。此类方法应用最广。静载压入法主要有布氏硬度、洛氏硬度、维氏硬度、各种显微硬度等。

动载压入法是将一个具有标准重量和几何形状的压头从一定高度下落到被测物体表面（或给予一定的冲击能量）并从其表面弹起，根据压头回弹的高度或冲击与反弹速度之比来确定被测材料的硬度值。此类方法，由于影响因素较多，其准确性不如压入法，但属于无损检测，且可在生产现场操作，在生产中有一定应用。动载压入法主要有肖（里氏）硬度、超声波硬度法等。

刻划法早先是通过用对比样品刻划被测样品或用被测样品去刻划对比样品，通过比较来确定其硬度值，属于定性和半定量检测，常用于硬质涂覆层材料或矿物、陶瓷材料的硬度检测。近年来，随着纳米技术的不断发展，刻划法已被用来作为纳米涂覆层或薄膜力学性能检测的有效方法。它是在小曲率半径的硬质压头上施加一定的法向力，并使压头沿试样表面刻划，通过试样表面的划痕来评价其硬度以及抵抗摩擦、变形和薄膜对基体黏着能力的方法。

不同的硬度试验方法，由于其压头形状、材质和载荷不同，适用范围也不相同。载荷和压头尺寸较大的试验方法，如布氏硬度和洛氏硬度，其压痕的面积和压入深度较大，材料表面影响区亦较大，其测定的硬度值是影响区范围内各种不同组织的平均值，可以比较宏观地反映材料的力学性能特点，适用于材料的宏观硬度检测；载荷和压头尺寸小的试验方法，如维氏硬度、显微硬度、努氏硬度等，压痕面积及深度均较小，可以反映局部微小区域的硬度特性，适用于微观组织、涂覆层材料及薄膜的硬度检测。

涂覆层一般较薄，通常为数十纳米到数百微米，因此在选用测试方法时要考虑压头的压入深度。压入深度太深时，将压入影响区扩大到基体材料部分，测定的硬度值是涂层和基体的宏观平均硬度值，不能真实反映涂覆层的实际情况。因而应根据具体情况采用不同的试验方法和不同的试验载荷进行硬度检测。一般情况下，当测定涂覆层较厚的材料或需要考核涂覆层与基体的综合宏观硬度时，应选用洛氏硬度，而测定薄膜涂层的硬度时，应选用显微硬度测量方法。表16.8-1所列为常用静载压入法硬度测量的比较。

表 16.8-1　常用静载压入法硬度测量方法比较

名称	压头	对角线或直径	深度	载荷	应用范围
布氏（HB）	2.5 或 10 mm 直径球体	1～5 mm	<1 mm	钢铁用 30 000 N 软金属用 1 000 N	热喷涂层或基体材料的宏观硬度检测
洛氏（HR）	120°金刚石锥体或 1.59 mm 直径的球体	0.1～1.5 mm	25～350 μm	主载荷 600～1 500 N 副载荷 100 N	热喷涂层或涂层与基体的宏观硬度检测
表面洛氏（HR-S）	120°金刚石锥体或 1.59 mm 直径的球体	0.1～0.7 mm	10～100 μm	主载荷 150～450 N 副载荷 30 N	渗碳、渗氮、热喷涂、激光表面淬火等涂层与基体硬度的检测
维氏（HV）	对顶角为 136°的正棱锥体	10 μm～1 mm	1～100 μm	10～1 200 N	同表面洛氏
维氏显微（HV）	对顶角为 136°的正棱锥体	10～50 μm	0.1～2 μm	0.01～2 N	厚度在 1 μm 以上的涂覆层硬度检测
努氏（HK）	轴向棱边为 172.5°和 130°的各棱锥体	10 μm～1 mm	0.3～30 μm	2～40 N 可低于 0.01 N	厚度在 1 μm 以上的涂覆层硬度检测
别氏（HB）	中心与锥面之间夹角为 65.3°的三棱锥	0.01～10	0.001～1	<0.5	超薄涂覆层硬度检测

1　宏观硬度检测

1.1　布氏硬度试验法

布氏硬度测定的原理是用一定大小的载荷 P，把直径为 D 的淬火钢球或硬质合金球压入样品表面（如图 16.8-1），保持规定时间后卸除载荷，测量样品表面的残余压痕直径 d，以求出压痕的表面积 S，将单位压痕面积承受的平均压力定义为布氏硬度值，其符号用表示 HB 表示，

$$HB = \frac{P}{S}\frac{2P}{\pi D\left(D - \sqrt{D^2 - d^2}\right)} \qquad (16.8\text{-}1)$$

实际测量时，测得的 d 值可通过查表获得 HB 值。

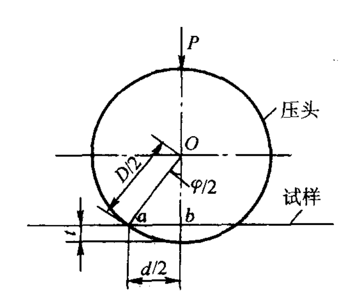


图 16.8-1　布氏硬度试验原理

由于测试样品的厚度和材质不同，如果只采用一个标准的载荷，则对硬度较高和厚度较厚的样品显然合适，但对软材料或薄的样品就不再合适，这时要根据不同材料和样品厚度，选择不同的 P 和 D 的搭配。为了得到统一的可比较的 HB 值，布氏硬度压痕需遵守相似法则，保证压痕几何形状相似，即保证压入角 ϕ 恒定（见图 16.8-2）。由图 16.8-2 可知，$d = D\sin(\varphi/2)$ 代入式（16.8-1）可得

$$HB = \left(\frac{P}{D^2}\right)\frac{2}{\pi\left(1 - \sqrt{1 - \sin\varphi/2}\right)} \qquad (16.8\text{-}2)$$

图 16.8-2　压痕相似原理

式（16.8-2）说明，假若压力角 φ 不变，为了使同一材料两者所得 HB 相同，则要求 P/D^2 也保持为常数，即 $P_1/D_1^2 = P_2/D_2^2 = \cdots =$ 常数。另外，国家标准 GB/T 231—1984 中规定，只有当压痕直径 d 满足 $(0.24 \sim 0.6)D$ 时，试验结果才有效。在实际应用中，通常规定的 P/D^2 有 30、15、10、5、2.5、1.25 共七种，可根据材料种类和样品厚度不同分别选用。

布氏硬度的优点是其硬度值代表性全面，数据稳定，测量精度较高。因其压痕面积较大，能反映样品表面较大范围内各组成相综合平均的性能数据，尤其适宜于测定灰铸铁或调质钢等基体材料的硬度。其缺点是试验操作时间较长，对不同材料的试样需要更换压头及载荷，压痕测量也较费时间。在进行高硬度材料测试时，由于钢球本身的变形，会使测量结果不准确，因此一般对硬度 > 450 HBW 以上（若采用硬质合金压头时硬度 > 650 HBW 以上）的材料便不能使用。由于压痕较大，成品检验和薄件试验有困难。

为了试验的准确性，试验过程中还应注意以下事项：

1）样品厚度应大于压痕深度的 10 倍，在压痕相对的一面，不应出现影响加载的弧曲等形状。压痕深度（mm）可按下式计算：

$$深度 = \frac{P}{\pi D \times HB} \qquad (16.8\text{-}3)$$

式中，P 为载荷，daN；D 为压头直径，mm。

2）样品表面应平直，半径小于 25.4 mm 的弧形表面不宜进行试验。

3）为了保证测量精度，压痕中心到工件任一边缘的距离应大于压痕直径的 3 倍，相邻压痕的中心间距也应大于压痕直径的 3 倍。

4）布氏硬度的精度与压痕的清晰程度有关，表面应当经过切削，打磨或抛光。

1.2　洛氏硬度试验法

洛氏硬度是通过测定压痕深度，以压痕的深度值 t 表示材料的硬度，材料愈硬则压痕深度 t 愈小；反之，则 t 愈大。如果直接以 t 的大小作为硬度指标，将与人们对硬度大小的概念相矛盾，为此人们取一常数 K 减去压痕深度，即以 $(K - t)$ 作为硬度值的指标，并规定 0.002 mm 为一个洛氏硬度单位并用符号 HR 表示，则洛氏硬度值为：

$$HR = \frac{K - t}{0.002} \qquad (16.8\text{-}4)$$

这样便可在洛氏硬度计的表盘上直接读出洛氏硬度值。

为了能用同一硬度计测定从极软到极硬材料的硬度，可采用不同的压头和载荷，组成 15 种不同的洛氏硬度标尺（见表 16.8-2）。

表 16.8-2　各种洛氏硬度的标尺及应用

标尺符号	所用压头	预载荷/N	总载荷/N	应 用 举 例
HRA	金刚石圆锥	100	600	热喷涂、热喷熔硬质涂层、硬质合金、表面淬火钢、硬化薄板
HRB	1/16 in 钢球		1 000	退火钢、有色金属、可锻铸铁等
HRC	金刚石圆锥		1 500	淬火钢、冷硬铸铁、渗碳淬火层、钛合金等
HRD	金刚石圆锥		1 000	中等厚度硬质涂覆层、表面硬化层、珠光体可锻铸铁等
HRE	1/8 in 钢球		1 000	铸铁、铝、镁合金、轴承合金、退火铜合金、薄软钢板等
HRF	1/16 in 钢球		600	
HRG	1/16 in 钢球		1 500	磷青铜、铍青铜、可锻铸铁等
HRH	1/8 in 钢球		600	软金属及软质热喷涂、热喷熔涂层



续表 16.8-2

标尺符号	所用压头	预载荷/N	总载荷/N	应用举例
HRK	1/8 in 钢球	100	1 500	轴承合金及其他材料
HRL	1/4 in 钢球		600	
HRM	1/4 in 钢球		1 000	
HRP	1/4 in 钢球		1 500	
HRR	1/2 in 钢球		600	
HRS	1/2 in 钢球		1 000	
HRV	1/2 in 钢球		1 500	
15N	金刚石锥	30	150	热喷涂、热喷熔硬质涂层、硬质合金、表面淬火钢、硬化薄板
30N	金刚石锥		300	
45N	金刚石锥		450	
15T	1/16 in 钢球		150	软质热喷涂、热喷熔涂层、软质有色金属薄层
30T	1/16 in 钢球		300	
45T	1/16 in 钢球		45	

洛氏硬度的试验原理（以 HRC 为例）可用图 16.8-3 表示。为保证压头与样品表面接触良好，试验时首先加一预载荷（100 N），在样品表面得一压痕深度 t_0，此时指针在表盘上的位置指零（图 16.8-3a），这也表明初始的压痕深度 t_0 不计入硬度值。然后再加上主载荷（1 400 N），压头压入的深度为 t_1，表盘上的指针逆时针方向转到相应的刻度位置（图 16.8-3b）。当主载荷卸去后，总变形中的弹性变形将恢复，压头回升一段距离（t_1-t）（图 16.8-3c），这时样品表面总变形中残留下来的塑性变形部分即为压痕深度 t，而在表盘上顺时针方向指针所指的位置即代表 HRC 硬度值。

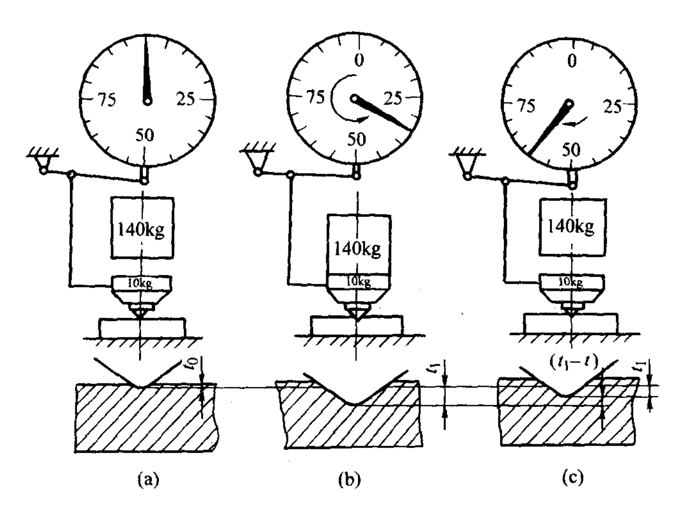


图 16.8-3　洛氏硬度试验过程示意图

洛氏硬度试验具有以下特点：

1）因洛氏硬度有多种不同的标尺，压头有硬质、软质多种，可以测量出从极软到极硬材料的硬度，不存在压头变形问题。

2）压痕小，对一般样品不造成表面损伤。

3）操作简单迅速，可立即得出数据，生产效率高，适用于大量生产中的产品检验。

缺点是采用不同的标尺测得的硬度值无法统一进行比较。此外，因压痕较小，对于具有粗大组织的材料，缺乏代表性。

洛氏硬度试验的注意事项如下：

1）样品表面的制备　样品表面粗糙度要求取决于所使用的洛氏标尺。对于通常的 1 500 N 载荷的金刚石压头或 1 000 N载荷的球压头，样品表面磨光即可，对轻载荷（如 150 N 载荷）一般需要磨光或抛光表面。

2）压痕间距　两压痕中心间距必须大于 3 倍压痕直径，压痕中心至样品边缘距离应大于压痕直径的 2.5 倍。

3）样品的尺寸和形状　对于特殊形状工件样品，需要附加支撑装置。对于大而笨重的工件必须放在支架或特殊的垫块上；对长样品，加载时应当避免在样品和压头之间产生附加弯矩，测定长样品的一端时，另一端应支撑在辅助支架上，不应用手来代替支架；对圆形样品应采用 V 形砧座。

4）薄片或涂层样品　薄片或经表面强化处理及涂层样品，应采用表面洛氏硬度进行检测。

1.3　维氏硬度检测

由于布氏硬度试验法存在钢球变形问题，它不能用于测定高硬度材料。而洛氏硬度试验法又存在不同标尺测定的硬度值不能直接换算的问题。为克服两者的缺点，因而发明了维氏硬度试验法。

维氏硬度测定原理和布氏硬度基本相同，也是根据单位压痕面积上所受的载荷，即应力值作为硬度值的计量指标。所不同的是维氏硬度采用了锥面夹角为136°的金刚石四方角锥体。这时由于压入角 φ 恒定不变，使得载荷改变时，压痕的几何形状相似。因此，在维氏硬度试验中，载荷可以任意选择，而所得硬度值相同。这是维氏硬度试验的最主要特点。四方角锥之所以选取136°，是为了所测数据与HB值能得到最好的配合。因为一般布氏硬度试验时，压痕直径 d 多半在（0.25～0.5）D 之间，取平均值为 $0.375D$，这时布氏硬度的压入角 $\varphi=44°$，而面角为136°的正四棱锥形压痕的压入角也等于44°，所以在中低硬度范围内，维氏硬度与布氏硬度很接近（见图16.8-4）。

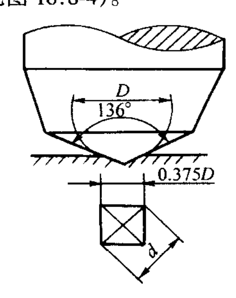


图16.8-4　维氏硬度压头锥面

此外，采用金刚石方角锥后，压痕为一轮廓清晰的正方形，在测量压痕对角线长度时误差小，同时不存在压头变形问题，适用于任何硬度的材料。

维氏硬度值以符号HV表示，其值可表示为：

$$HV=\frac{P}{A_{凹}}=\frac{P}{d^2/2\sin68°}=1.854\frac{P}{d^2} \qquad (16.8\text{-}5)$$

上式采用的载荷单位为daN，若采用载荷单位为N时，

$$HV=\frac{0.102P}{d^2/2\sin68°}=0.189\frac{P}{d^2} \qquad (16.8\text{-}6)$$

维氏硬度试验法一般按国标GB/T 4340—1999执行。样品表面粗糙度应不高于 $R_a=0.2\ \mu m$，两面应平行。试样厚度 t 应不小于压痕对角线的1.5倍。试验时应尽可能选用较大负荷，以提高测量精度，并减小磨制样品时产生的表面硬化层的影响。但当硬度高于500 HV时，最好不采用大于500 N的载荷，以免损伤压头，试验前可根据样品的厚度和硬度值的大小选用表16.8-3和表16.8-4中的载荷。

维氏硬度试验法的优点是不存在布氏硬度试验时，要求载荷 P 和压头直径 D 所规定的条件约束，以及压头变形问题，也不存在洛氏硬度法那种硬度值无法统一的问题。不仅载荷可以任意选取，而且被测材料软硬不限，测量数据稳定可靠，精度高。缺点是硬度值需要通过测量对角线长度后才能计算（或查表）获得。

维氏硬度法可用各种材料硬度测量。采用小负荷时，可测喷涂层及其他稍厚的涂覆层的硬度。

表16.8-3　维氏硬度试验样品的最小厚度表　mm

P/N		10	20	30	40	50	100	200	300	400	500	600	800	1 000	1 200
HV	200	0.14	0.19	0.24	0.27	0.31	0.43	0.62	0.75	0.87	1.00	1.10	1.20	1.40	1.50
	300	0.12	0.16	0.19	0.22	0.25	0.36	0.50	0.62	0.71	0.80	0.87	1.00	1.20	1.30
	400	0.10	0.14	0.17	0.20	0.22	0.31	0.43	0.53	0.62	0.69	0.75	0.87	1.00	1.10
	600	0.08	0.12	0.14	0.16	0.18	0.25	0.36	0.44	0.50	0.56	0.62	0.71	0.80	0.87
	800	0.07	0.10	0.12	0.14	0.15	0.22	0.31	0.38	0.44	0.49	0.53	0.62	0.69	0.75
	1000	0.06	0.09	0.11	0.12	0.14	0.19	0.28	0.34	0.39	0.44	0.48	0.55	0.62	0.67

表16.8-4　维氏硬度试验载荷选择表　N

试样厚度/mm	硬度HV				
	20～50	50～100	100～300	300～500	>500
0.3～0.5	4～10	10～30	20～50	50～100	—
0.5～1.0	10～30	30～100	50～200	100～300	>500
1.0～2.0	30～100	50～200	100～300	300～500	>500
2.0～4.0	100～300	300～500	≥500	≥500	>500
>4.0	≥300	≥500	≥500	≥500	>500

2　微观硬度检测

2.1　微观硬度检测方法

对于诸如电镀、化学镀及气相沉积等方法制备的厚度在数十微米以下的涂覆层，其硬度的测量必须用显微硬度测量方法进行。根据压头形状的不同，显微硬度的测量方法有维氏显微硬度法、努氏显微硬度法、三角锥显微硬度法等几种。

（1）维氏显微硬度（Vicker Micro Hardness）

由于维氏显微硬度的负荷可以任意选择而不影响硬度的测定。因此将维氏硬度试验载荷由N量级减小到mN量级，则可将压头的压痕面积和压入深度控制在一个很小的范围内，以测量微小区域或薄膜材料的硬度，这种方法即称为维氏显微硬度或简称为显微硬度。

显微硬度的测量原理与维氏硬度一样，其显微硬度值也可用式（16.8-7）表示：

$$HV=1854\frac{P}{d^2} \qquad (16.8\text{-}7)$$

与式（16.8-6）不同的是，这里载荷 P 的单位为CN。同样，单位若采用MPa时，在式（16.8-7）右边应乘以0.102，即为所求得显微硬度HV值。

（2）努氏显微硬度（Knoop Micro Hardness）

努氏显微硬度的试验原理与维氏相同，只是压头为长棱形金刚石锥体，如图16.8-5a所示。其长棱的两面夹角为

172.5°，短棱的两面夹角为 130°。在被测样品表面可得到长对角比短对角线长度大 7.11 倍的菱形压痕，长对角线与压痕深度之比约为 30:1，即在相同载荷下得到的压痕深度浅，但对角线长，易于测量，尤其适合于薄膜材料的硬度测量。

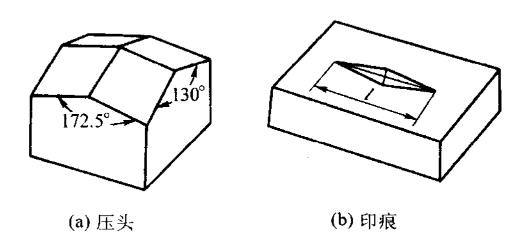


图 16.8-5　努氏压头及压痕示意图

努氏显微硬度值被定义为所施加的载荷 P 与所得到的压痕投影面积 S 之比，即单位投影压痕面积上所承受的载荷

$$HK = \frac{P}{S} \qquad (16.8\text{-}8)$$

式中，HK 为努氏硬度表示符号；P 为施加在压头上的载荷，N；S 为压头投影面积，mm^2。

图 16.8-5b 所示为努氏压头顶端投影面积示意图。S 可用下式计算，

$$S = 4 \times \frac{1}{2} \times \frac{l}{2} \times \frac{l}{2} \cot\alpha \tan\beta \qquad (16.8\text{-}9)$$

将式（16.8-9）代入式（16.8-8），经整理得到

$$HK = \frac{P 2\tan\alpha \cot\beta}{l^2}$$

$$= 14.23 \frac{P}{l^2} \times 9.8 \qquad (16.8\text{-}10)$$

式中，HK 为努氏硬度，MPa；α 为压头长棱两面夹角的一半，即 130°/2；β 为压头短棱两面夹角的一半，即 130°/2；l 为压痕长对角线长度，mm。

努氏硬度法也适合测定玻璃、陶瓷等脆性材料。

(3) 三角锥硬度（Berkovich Hardness）

三角锥硬度又称为“别尔科维其硬度”。其压头为金刚石制成的正三棱锥，如图 16.8-6 所示。锥面与轴线成 76°54′（在此角度时，压痕深度与四棱锥相同）。三角锥硬度值（MPa）按下式定义：

$$HB = 0.102 \frac{2.092P}{a^2}$$

或

$$HB = 0.102 \frac{1.569P}{l^2} \qquad (16.8\text{-}11)$$

式中，P 为载荷，N；a 为压痕的边长，mm；l 为压痕顶点到对边的距离，mm，$l = 0.886a$。其压痕深度是边长的 0.135 倍。

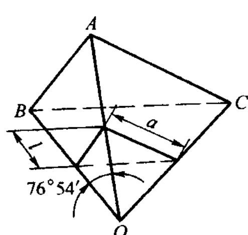


图 16.8-6　三角锥压头示意图

该硬度值实际上是载荷与所测得的压痕表面积的比。它多用于测定非脆性的高硬度材料。

(4) 双圆锥硬度（Kent Grodzinski Hardness）

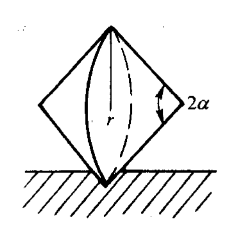
双圆锥硬度又称“肯特·格拉德金斯基（Kent Grodzinski）压头”。它是由两个同轴圆锥体组成的金刚石压头，如图 16.8-7 所示。其锥底半径 r 为（2 ± 0.1）mm，锥角 2α 为 154 ± 1。所得压痕是柳叶状，长宽之比为 22:1，长度与深度之比为 80:1，适合极薄涂层与高材料的硬度检测。

其硬度值 HK（MPa）由下式给出：

$$HK = 0.102 c \frac{P}{l^3} \qquad (16.8\text{-}12)$$

式中，P 为载荷，N；l 为压痕长度，mm；c 为常数，$c = 6r\cot\alpha$，对于标准压头 $c = 2.770$ mm。

这种压头对样品表面破坏程度最小，压入深度最浅。如果压头有损伤，可将金刚石锥体转动一个角度后继续使用。该压头的缺点是完全不符合相似性定律。而且硬度值与压头的几何尺寸有很大关系，同时对样品表面粗糙度要求很高，故未能获得推广应用。



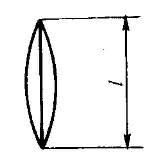


图 16.8-7　双圆锥压头压痕形状示意图

2.2　显微硬度测量仪器

可以进行微观硬度测量的仪器均称为显微硬度计，其机构的组成与一般硬度计相似，都包括机架、工作台、加载系统和压痕测量系统。

1）压痕测量系统　由于各种显微硬度计在样品表面产生的压痕都很小，压痕对角线的长度一般只有几微米或十几微米。因此要求显微硬度计的测量机构必须有足够的测量精度，而且测量操作必须在有足够的放大倍数条件下进行。所以显微硬度计的压痕测量通常都是在具有 400 ~ 500 倍放大倍数的读数显微镜下完成的。

在光学读数显微镜中，压痕对角线的瞄准测量方式有内读数、外读数或内外读数兼有等几种，内读数式如图16.8-8c 所示，瞄准线和刻度尺均在视野内可见，在视野内读数。外读数式即刻度在目镜的测微鼓轮上，视野内只有瞄准线，瞄准压痕对角线后在鼓轮上读取读数，见图 16.8-8b。内外读数有的瞄准线和粗刻度在视野内可见，而细刻度在目镜的轮鼓上，如图 16.8-8a、d 和 e 所示。若以压痕对角线的瞄准方式区分，则有双十字线瞄准（图 16.8-8a）、单十字线瞄准（图 16.8-8d）、双直线瞄准（图 16.8-8b）和单线瞄准（图 16.8-8c）等，无论哪种瞄准方式，哪种读数形式，其刻度线都应均匀、清晰、分度值不得大于 0.5 μm，读数精度不得低于 ± 0.2 μm。

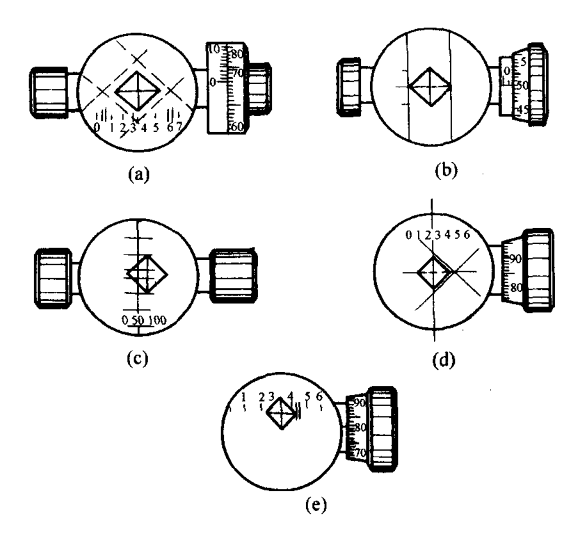


图 16.8-8 压痕测量系统

目前应用最多的是双十字线瞄准方式，在测量压痕对角之前，先将双十字线调至重合状态，作为测量的起点，再调整工作台的位置，使样品上压痕水平方向上的一角与双十字线的水平角相重合，然后再调整目镜上的测微鼓轮，使视野内的两条十字线正好把压痕包围起来，读出鼓轮上的读数。由于人的肉眼观察误差较大，现在的新式显微硬度计都采用位移传感器和微处理器进行测量的显示和计算，只要在读数显微镜中将压痕和测量线对好，即可由位移传感器和数据处理器将测量结果直接以硬度值的方式显示出来，省去了人为的读数和计算过程。

通过肉眼观察进行的显微硬度压痕测量，由于人的视觉关系带来测量上的误差，即由不同的人测量可能得到不同的结果。为了解这一问题，目前比较成熟的新的测量方法有：采用摄像仪摄像，用荧光屏输出图像；利用图像传感器进行显示；还有采用电子扫描自动对线，并利用激光干涉信号来进行位移测量，全部过程由计算机检测，获得高精度的测量结果，但是由于这类仪器价格昂贵，应用还不普遍。

2）加载系统　加载系统是显微硬度计的主要机构之一。它一般包括：载荷形成机构、加载与卸载机构、变载及控制加载速度和保持时间的机构等。载荷形成机构一般有砝码、杠杆、弹簧、液压等装置组成，如图 16.8-9 所示。其中最常用的是杠杆加载式，它可以使整个硬度计的体积和重量减少，而且便于实现自动控制，在自动加载、卸载机构中更能显出其优越性。

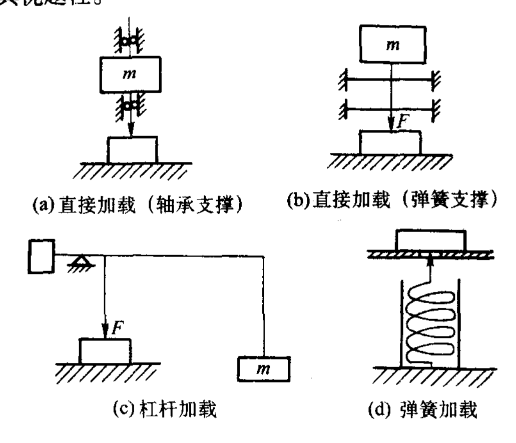


图 16.8-9 加载机构示意图

3）机架及工作台　显微硬度计的机架与一般硬度计的功能一样，也是用来安装光学读数显微镜及升降机构、加载系统、样品台以及电器线路和数据显示等系统，使它们联接成一个稳定的整体，以保证检测结果的稳定性。机架的形式可分为固定式和立柱式。固定式的特点是保持机架与显微镜、压头机构等相对固定，测量硬度时，测量点的选择、加载和压痕测量是通过样品台可在机架上进行上、下和左、右、前、后的三维运动来实现的。其优点是压头容易准确地压在观察点上，操作稳定性好，现在新的显微硬度计大都采用这种形式。立柱式的特点是：机架和样品台、显微镜及压头可以相对运动，其优点是结构简单，缺点是操作稳定性不好。

2.3 显微硬度测量中的几个重要问题

1）样品的制备　对涂覆层进行显微硬度测量，一般有两种方式，即在涂覆层的表面上测量和在涂覆层的横截面测量。无论采用哪种方式，被测样品都要有足够的测试表面，其面积直径应不小于 5 倍的压痕对角线长度。试样表面应进行研磨抛光，使其达到镜面光亮。表面粗糙度应达到在测量显微镜视场中能够清晰地看到压痕的边缘为宜。对于在涂覆之前已对表面进行过抛光处理的样品，无特殊情况一般可不再进行抛光。如果是测试涂覆层的截面硬度，可按照第 2 章中制备涂覆层金相样品的方法制备供硬度测量的样品。

此外，为了不使已产生的压痕变形区对其周围的压痕造成影响，压痕之间的距离必须大于压痕对角线长度（或直径）的 4 倍，压痕至样品边缘的距离应为压痕对角线长度（或直径）的 2.5 倍以上。

2）涂覆层的厚度与载荷的选择　被测的涂覆层样品表面经施加载荷的压头压入而形成压痕后，其压痕的周围将受到变形的影响。实验结果表明，对于维氏硬度，深度方向的影响区域是压痕对角线的 1.5 倍以上。也就是说，为了获得其实际的涂覆层硬度值，排除压痕变形区的影响，涂覆层的厚度应为压痕对角线的 1.5 倍以上。根据维氏显微硬度压痕深度与其对角线之比为 1:7 的关系来推算的话，则受压痕变形影响的深度为实际压痕深度的 10 倍以上。

按照硬度测试的特点，压痕越大（深），其测量值的代表性越强，越能反映被测材料的真实情况；压痕越大，测量精度一般也越高；压痕太小时，其轮廓在显微镜的视野里模糊不清，容易产生测量误差。从这个意义上讲，硬度试验时应尽可能采用较大的载荷，以获得较大的压痕。但是对于较薄的涂覆层或薄膜涂层，由于压痕深度的影响，又不能任意选择压头载荷。因此，为了获得正确的涂覆层的显微硬度值，合理选择压头的载荷，就成为硬度测试中的重要问题。

研究结果表明，合理选择压头载荷有两种方法。一种方法是根据大量的实验结果，归纳出载荷与压痕深度的关系，作为选择载荷的参考依据，如图 16.8-10 所示。以维氏显微硬度为例，以膜厚应为压痕深度的 10 倍为原则，若测量硬度为 800 HV，膜厚为 1 μm 时，必须使用小于 3×10^{-3} N 的小载荷；当测量硬度为 100 HV，膜厚为 1 μm 时，则应选 3×10^{-4} N 的小载荷。

另一种方法是，根据已知的涂覆层厚度和硬度值的范围来估算需要载荷的大小。以维氏硬度为例，压痕对角线长度应小于 $t/1.5$（t 为涂层厚度），即 $l\leqslant t/1.5$（l 为压痕对角线长度）。根据硬度计算式（16.8-7），将 $l=t/1.5$ 代入可得到与 HV 的关系式

$$\mathrm{HV}=\frac{1854.4P}{(t/1.5)^2} \tag{16.8-13}$$

则

$$P=\frac{\mathrm{HV}\cdot t^2}{1854.4\times1.5^2}=\frac{\mathrm{HV}\cdot t^2}{41.72} \tag{16.8-14}$$



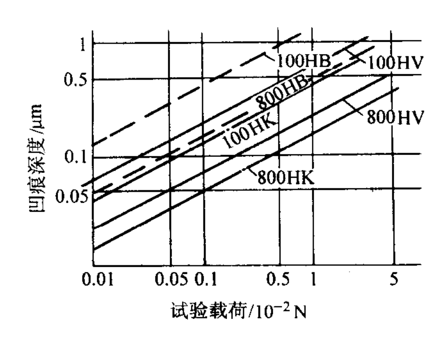


图 16.8-10　载荷与压痕深度的关系
HV—维氏硬度；HK—努氏硬度；
HB—三角锥硬度

测定涂层硬度时，用与被测涂层硬度的估计值代入式(16.8-14)，即可确定出所选载荷的范围。如 PVD-TiN 膜的厚度为 3 μm，其硬度估计值为 2 500 HV 左右，代入式（16.8-14）后可确定其选用载荷为 54 mN（或近似 5.4×10^{-2} N）。于是可参照此值进行测定。在实际应用中，应注意的是，所选载荷应低于或等于计算出的载荷值。另外，式（16.8-14）只是粗略估算，应经过实测后进行调整，最终确定出最佳载荷值。

3）加载与卸载　进行显微硬度测量时，一般施加的载荷都相当小，把这么小的载荷静止地施加到样品上并不容易。假设显微硬度计上加载机构的可动部分的质量为 m，其平均移动速度为 v，压痕深度为 h，施加的载荷为 p，则由于外来的振动和冲击现象而引起的动载荷产生的动载误差（$\Delta p/p$）×100%，如图 16.8-11 所示。该图给出了加载机构可动部分的质量为 1 g，施加载荷为 0.098 mN 时，动载荷误差的计算结果。为了使动载荷误差小于 1%，在压痕深度为 0.1 μm 时，压陷速度必须小于 10 μm/s。这是在薄膜硬度测试时需要十分注意的问题。目前一些比较先进的显微硬度计已采取了自动加载和卸载装置，可以将动载误差控制到最低限度。

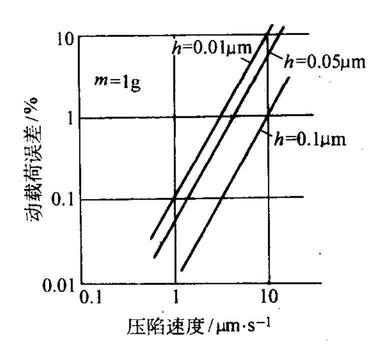


图 16.8-11　压陷速度与载荷误差的关系

硬度试验时，加载后都要求有一段时间来保持所加载荷稳定，这段时间称为保持时间。保持时间的长短，对压痕产生的变形大小是有影响的，因而也会影响到硬度值的准确性。保持时间过长，一方面容易受到外界偶然出现的振动和冲击的影响，这种影响对载荷很小的显微硬度测量尤为显著；另一方面，保持时间过长，材料会产生蠕变现象，使压痕变大，从而影响试验结果的准确性。选取保持时间要视样品材料而定。国家标准试验法中对不同的样品都有具体规定，一般在 15～30 s 范围内。为了提高试验效果，也可适当缩短，但不得少于 15 s，对有色金属不能少于 30 s。

载荷保持一段时间后要卸除，称为卸载。此时应注意千万不要冲击或振动，应平稳、匀速地卸除。其原因与加载一样，也是为了减少动载荷误差。目前，比较先进的显微硬度计都装有自动加载、卸载装置，可以避免上述问题的出现。

2.4　显微硬度的间接检测法

如上所述，在涂覆层厚度允许的条件下（一般 $t>1$ μm），可使用常规的显微硬度计直接检测涂覆层的硬度值，称为直接检测法。当涂覆层非常薄时，按涂覆层厚度与压头载荷的关系，允许的载荷值就很小，获得压痕尺寸也就很小。如果所需施加载荷小于 1 g 时，压痕尺寸很小，甚至接近光学读数显微镜分辨率的极限，难以准确测定压痕的对角线长度。使检测结果受到很大影响。另一方面，对于维氏或努氏显微硬度计，当载荷小于某个范围时，其测得的硬度值不再服从压痕尺寸与载荷之比为常数的关系，而是硬度值将随载荷值的变化而产生变化（如图 16.8-12 所示）。显微硬度值与负荷之间存在一定的依从关系，称为压痕尺寸效应(ISE)。

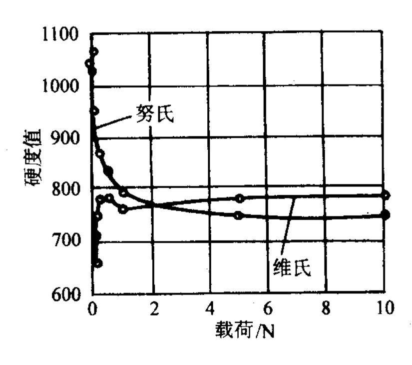
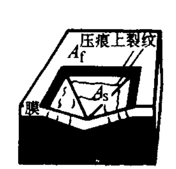
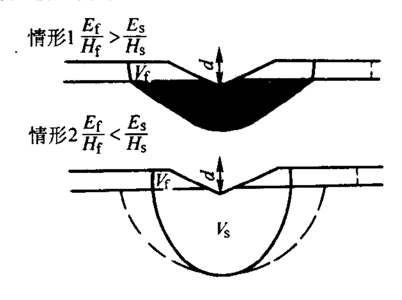


图 16.8-12　维氏、努氏硬度值与载荷的关系

解决上述问题的方法，一是发展新的检测方法及检查仪器，二是可以采用一种模拟近似的方法，确定涂层的硬度和压痕的尺寸效应。研究这个问题的最早一位工作者布克勒把测量的硬度定义为在压痕下给定深度塑性区（或“影响区”）以内的硬度值的总和乘一适当的权重系数。约翰逊和贺马克提出一种更成功的模型，使用混合面积法则近似模拟出合成硬度 Hc（见图 16.8-13a）。



(a) 近似薄膜硬度模拟用“混合面积法则”几何图



(b) 在混合体积法则模型中应用较硬材料抑制软材料变形的几何图

图 16.8-13　混合面积法则几何图

$$\mathrm{Hc} = \frac{A_f}{A}H_f + \frac{A_s}{A}H_s \quad (16.8\text{-}15)$$

式中，A_f 和 A_s 分别是膜和基体上支撑负荷的面积；A 是压痕的投影面积。对于在确定的金属基体上铬沉积的层硬度，采用这种模型相当成功。然后维尼斯波等人提出把含压痕尺寸效应（ISE）的形式［或式（16.8-15)］合并到混合面积法则模型中，得

$$H(d) = H_0 + \frac{c}{d} \quad (16.8\text{-}16)$$

式中，c 为常数；H_0 为“无穷大”负荷（如取 300 N）时硬度；d 是压痕对角线长度。采用此法测量钢基体上等离子辅助气相沉积（PACVD）的硬质陶瓷涂层的硬度相当成功，用这种模型精确测定时的负荷较低。

约翰逊和赫马克提出的另一种方法是混合体积法则，在这种模型中，根据压头以下是半球形，计算出 V_f 和 V_s，V_f 和 V_s 分别为位于涂层和基体的形变体积。对于 $H_f > H_s$ 的情况，合成硬度 Hc 可表示为：

$$\mathrm{Hc} = \frac{V_f}{V}H_f + \frac{V_s}{V}\chi^3 H_s \quad (16.8\text{-}17)$$

式中整个变形体积是 $V = V_f + x^3 V_s$，H_f 和 H_s 分别代表膜和基体的硬度（见图 16.8-13b）。在这个方程式中，x 是无量纲系数，代表涂层对软基体中变形体积的抑制和校正。

显微硬度的模拟近似方法适合于常规应用，它无需特殊的设备和样品制备，但大量的压痕需要计算处理比较麻烦、费时，而且得出的涂覆层硬度的精确度与模型和原始数据有关。对于硬质涂覆层，模拟近似方法的最大缺点是，当脆性涂层中出现破裂情况后，压痕下的体积就难以精确计算，算出的硬度值也将失去意义。

3 纳米涂覆层硬度检测

近年来，为适应纳米涂层技术的发展的要求，开发出纳米压痕（划痕）硬度计，使纳米涂覆层硬度检测技术获得快速进展。纳米压痕硬度计是一类先进的材料表面力学性能测试仪器。该类仪器装有高分辨率的致动器和传感器，可以控制和监测压头在材料中的压入和退出，能提供高分辨率连续载荷和位移的测量，可直接从载荷-位移曲线中实时获得接触面积。因而可以大大地减小人为测量误差，非常适合于较浅的压痕深度；对不会导致压痕周围凸起的材料，如大多数陶瓷、硬金属和加工硬化的软金属，硬度和弹性模量的测量精度通常优于 10%。

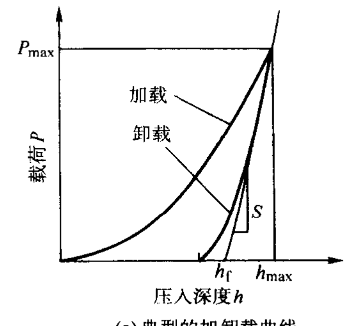
3.1 压痕测试原理

在加载过程中，样品表面首先发生弹性变形，随着载荷的增加，逐渐产生塑性变形，加载曲线呈非线性。通过分析加卸载曲线可以得到材料的硬度和弹性模量等。图 16.8-14a 为典型的整个加载和卸载过程中的压痕载 P 与位移 h 之间关系的曲线；图 16.8-14b 为一轴对称压头在加卸载过程中任一压痕剖面的示意图。在压头压入材料的过程中，材料经历了弹性和塑性变形，产生了同压头形状相似的压痕接触深度 h_c 和接触圆半径 a。头退出后，硬度和弹性模量可从最大压力 P_{max}，最大压入深度 h_{max}，卸载后的残余深度 h_f 和卸载曲线的端部斜率 $S = \mathrm{d}P/\mathrm{d}h$（称为弹性接触刚度）中获得。

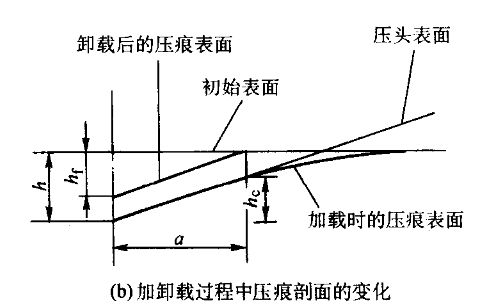
设试样为各向同性材料，其几何尺寸远大于压痕的尺寸；材料表面平整；加载和卸载过程中不存蠕变和黏弹性，则可定义硬度 H 为：

$$H = P/A \quad (16.8\text{-}18)$$

式中，P 为在任意压痕深度的实时载荷；A 为在 P 作用下接触表面的投影面积。根据此定义，纳米压痕硬度是材料对接



(a) 典型的加卸载曲线



(b) 加卸载过程中压痕剖面的变化

图 16.8-14 加载和卸载曲线及其压痕剖面变化

触载荷承受能力的量度，而不是传统显微硬度定义（$H = P_m/A_r$）的最大载荷 P_m 与残余压痕面积 A_r 比值。对于塑性形变起主要作用的过程，两种定义相类似。但是，对于弹性形变为主的接触过程，两种定义将给出完全不同的硬度。对纯弹性接触过程，剩余接触面积非常小，传统的定义将导致硬度无穷大。

为了根据载荷-位移数据计算出硬度值，必须准确地知道弹性接触刚度和接触面积。通过卸载后的残余压痕照片获得投影接触面积，很不方便，而且对于纳米尺度的压痕，这几乎不可能。只有通过连续载荷-位移曲线计算出接触面积。目前，Oliver—Pharr 法是计算接触面积最常用的方法。这种方法通过如下函数拟合载荷－位移曲线的卸载部分，即

$$P = B\,(h - h_f)^m \quad (16.8\text{-}19)$$

式中，B 和 m 是通过测量获得的拟合参数；h_f 为完全卸载后的位移。弹性接触刚度便可以根据式（16.8-19）的微分，即式（16.8-20）计算出来，

$$S = \left(\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}h}\right)_{h=h_{max}} = Bm\,(h_{max} - h_f)^{m-1} \quad (16.8\text{-}20)$$

确定接触刚度的曲线拟合通常只取卸载曲线顶部的 25% ~ 50%。

对于弹性接触，接触深度（h_c）总是小于压入深度（即最大位移 h_{max}），由下式计算

$$h_c = h - \varepsilon(P_{max}/S) \quad (16.8\text{-}21)$$

式中，ε 为与压头形状有关的常数，对于球形或棱锥形压头，$\varepsilon = 0.75$；锥形压头 $\varepsilon = 0.72$。

虽然式（16.8-20）来源于弹性接触理论，但对塑性变形也符合得很好。值得注意的是，式（16.8-21）不能说明凸起的塑性现象，因为假设接触深度总是小于压入深度。接触面积的投影 A 可由经验公式 $A = f(h_c)$ 计算。对于一个理想的三棱锥（Berkovich）压头，$A = 24.56h_c^2$，但实际使用的压头往往都会偏离理想情况。因此，实际压头的接触表面的投影面积一般表示为一个级数

$$A = 24.56h_c^2 + \sum_{i=0}^{7} C_i h_c^{1/2^i} \quad (16.8\text{-}22)$$

式中，C_i 对不同的压头有不同的值，具体由实验确定。



如果知道接触表面的投影面积和接触刚度，硬度即可由式（16.8-18）求出。

上述方法只适合压痕接触的弹性模型。如果载荷较大，发生弹塑性变形时，压痕周围将产生塑性凸起现象。这种现象一旦发生，实际接触面积就会超过弹性接触模型的预测结果。目前，已能用有限元模拟的方法确定出最易发生凸起现象的材料类型和条件。其中，屈服应力/弹性模量（σ_s/E）和加工硬化特性是最重要的影响因素。通常情况下，由于不知道被测材料的 σ_s/E 值，因此该参数使用不方便。而利用 σ_s/E 和 h_f/h_{max} 之间的相关性，可通过直接测量 h_f/h_{max} 加以判断。模拟结果显示，当 $h_f/h_{max}<0.7$，凸起最少，否则，凸起将与加工硬化相关。典型的 $h_f/h_{max}<0.7$ 的材料是陶瓷和硬金属。在实际情况下，如果根据 h_f/h_{max} 或其他方法判断可能会有明显的凸起发生时，就应该通过光学显微镜、扫描电镜或原子力显微镜观察实际的压痕凸起情况，以便确定真实的接触面积。而再根据载荷-深度曲线来计算接触面积，就不可能得到精确的实验结果。

3.2 压痕的测量

（1）载荷和位移的测量

纳米压痕硬度测量的商品化仪器主要由三部分组成，即固定在刚性杆上的压头，致动器，压头位移传感器。不同仪器的区别仅在于压头的驱动和位移的测量。致动器主要有三种设计方式：

1）电磁致动　图 16.8-15 所示的设计原理是最典型的一种形式，压头的驱动是基于载流线圈在磁场中受力原理。磁场中线圈通过电流时，产生的安培力为

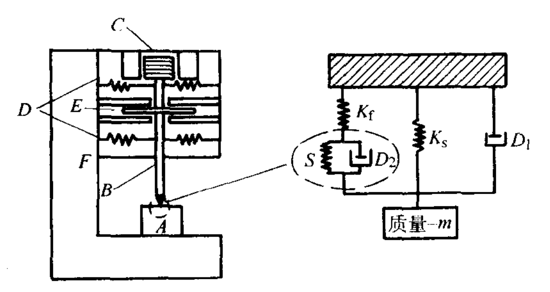
$$F=kBIN \tag{16.8-23}$$

式中，k 为与线圈结构、磁场参数等有关的常数；B 为磁感应强；N 线圈匝数。如果它们均为常数，式（16.8-23）可改写为

$$F=KI \tag{16.8-24}$$

在标定 K 值后，可通过精确调节电流强度 I，实现对压力大小的精确控制。目前，量程为 10 mN 时，分辨率可达 1nN。

2）静电致动，由动极板和定极板组成的电容器提供静电力。



(a) 纳米压痕系统简图　　(b) 系统的动力学模型

图 16.8-15　压痕测量原理示意图

A—试样；B—压杆；C—加载线圈；D—支承弹簧；D_1—压头的阻尼；D_2—试样的阻尼；E—电容位移传感器；F—加载框；K_f—加载框的韧度；K_s—支承弹簧的韧度；m—等效质量

3）压电致动，使用压电致动器。

位移测量有两种设计方式：

1）电容传感器，平行板电容器的定极板和动极板间的间距为 d，电容的相对变化量为 $\Delta C/C=2\Delta d/d$。若压头行程为 2 mm，分辨率可达 0.000 2 nm。

2）LVDT 式传感器。位移传感器测量的位移包括仪器本身的变形。所以，必须进行仔细的校准，然后再从测量的位移中减去这部分位移量。仪器的载荷和位移分辨率指标是通过公式计算出来的，主要取决于模数转换器（AD）的位数。指标并不意味着仪器的测量能力，而是设计制造高质量仪器所必需的。实际上，每台仪器的具体测试精度主要取决于电噪声和实际环境的噪声水平。

（2）压头几何形状的选择

纳米压痕硬度测量仪的压头材料常选用金刚石，这样可以减小压头在测量过程中对位移的影响。按其形状可分为棱锥体压头（如 Vickers 压头、Berkovich 压头、Cube Corner 压头等）和光滑旋转体压头（如圆锥压头、球压头等）两大类。表 16.8-5 列举了该类仪器几种常用压头的几何参数。

表 16.8-5　几种常用压头的几何参数

参　数	维氏压头 (Vickers)	别氏压头 (Berkovich)	立方角压头 (Cube-Corner)	圆锥压头 (Cone)	球型压头 (Sphere)
中心线与面的夹角（α）	68°	65.3°	35.2644°		
边长/深度（l/h）	4.9602	7.531 5	2.449 1		
投影面积 A（h）	$24.504h^2$	$24.56h^2$	$2.5981h^2$	πa^2	πa^2
体积－深度关系 V（h）	$8.618\,1h^3$	$8.187\,3h^3$	$0.865\,7h^3$		
体积－面积关系 V（A）	$0.067A^{3/2}$	$0.067A^{3/2}$	$0.21A^{3/2}$		
投影面积－表面面积（A/A_f）	0.927	0.908	0.577 4		
等效锥角（ψ）	70.299 6°	70.32°	42.28°	ψ	
接触半径（a）				$h\tan\psi$	$2(Rh-h^2)^{1/2}$

表中，锥角为中心线与锥面的夹角，棱锥体压头的等效锥角是按相同的面积-深度关系折算成的圆锥体压头的锥角。

一般认为，当被测样品材料为完全塑性时，所测得的硬度值和屈服应力成正比关系。在小载荷作用下，如果压头的面积函数接近于理想压头的面积函数，试样就能发生塑性变形。所以，压头加工质量对测量结果影响较大。大多数压头的端部在很小尺寸范围内都是球形的，其端部半径越小，以较浅的压痕深度就可获得理想的测量结果；反之，就需要较深的压痕深度。在加工磨制压头时，三个面容易交于一点，四个面容易导致压头顶端出现楔边，小半径的球形压头则很难加工。

显微硬度用维氏压头，但压头顶端的楔边将导致在不同尺度下压头几何形状的不能自相似。目前，楔边长度在最好的加工水平约为 1 μm。随着压痕深度的减小，楔边引入的

误差会逐步增大。为克服该现象，设计了三棱锥体并与维氏压头有相同面积-深度关系（$A=24.5h^2$）的别氏压头，别氏压头是纳米压痕硬度计中最常用的。它可以加工得很尖，而且几何形状在很小尺度内保持自相似，适合于小尺度的压痕实验。目前，该类压头的加工水平：端部半径≤50 nm，典型值约为40 nm，中心线和面的夹角精度为±0.025°。因此，在纳米压痕硬度测量中，Berkovich压头是一种理想的压头。

(3) 样品表面制备及测试的相关问题

1) 表面要求　纳米压痕硬度计的压痕很浅，载荷和位移的测量分辨率已达到很高的水平，测试时要求样品表面达到镜面光亮。因此，当被测样品表面粗糙度达不到要求时，应进行抛光（如果是机械抛光，试样可能会发生表面硬化）。

2) 环境要求　振动和温度的变化会增加位移测量的不确定度和误差。因此，仪器尽量放置在低振动和室温稳定的实验的环境内，温度控制在±0.5℃。

3) 仪器校准　通常包括仪器柔度或刚度校准、压头面积函数校准和热漂移校准。仪器柔度或刚度的校准和压头面积函数的校准由生产商完成。压头使用一段时间之后，面积函数也需使用者重新校准。热漂移校准是修正位移测量过程中压头和试样热膨胀的，每次压痕实验均可由仪器自带的软件自动控制完成

4) 显微观察　一般来说，压痕深度控制在几μm至几nm。观察亚微米以下的压痕形貌，光学显微镜的放大倍数和分辨率等满足不了需要，而近来发展起来的原子力显微镜（AFM）可以满足这方面的需求。现有商品化仪器基本考虑了这方面的需求。解决方案主要有两种：AFM作为纳米压痕硬度计的附件使用，光学镜头和AFM镜头之间需进行替换或转换，这样就会导致AFM不能立即找到压痕位置；另一种，纳米压痕硬度计作为AFM的附件使用，用硬度计的压头（功能相当于AFM探针）直接在试样表面上扫描，这样可以实现在位观察，但成像质量取决于压头的尖锐程度。

3.3　纳米划痕硬度

在材料工程和许多工业应用中，了解材料或机器部件的抗磨损性能和表面变形机理是非常重要的。划痕实验过程包含了许多变形和破坏过程。以前，划痕实验不能提供定量和重复的结果，常作为一种定性的方法，应用受到限制。随着实验技术的发展，又重新受到重视。

目前，纳米划痕硬度计主要针对研究材料抵抗正压力为小载荷（如1~100 mN）范围内的刻划能力而设计的，已能定量分析材料表面的摩擦行为和描述划痕变形机理。同以前的划痕计相比，提高了载荷和位移的分辨率，并改进了对临界载荷的确定方式。

纳米划痕硬度计主要通过测量压头在法向和切向上的载荷和位移的连续变化过程，研究材料的摩擦性能、塑性性能和断裂性能。仪器的设计主要有两种方案：①纳米划痕硬度计和压痕计合二为一。划痕计的法向力和压痕深度由高分辨率的压痕计提供，同时记录匀速移动试样台的位移，使压头沿试样表面进行刻划，切向力由压杆上的两个相互垂直的力传感器测量；②纳米划痕硬度计和压痕计相互独立，压杆上装有声发射装置，辅助检测材料的破裂或薄膜与基体剥离的发生。

棱锥体压头和光滑旋转体压头的选择根据材料性质而定。压头形状的轻微变化会导致实验结果的明显差异。即使同一台纳米划痕仪器，不同的压头会获得明显差异的结果。所以要求压头的加工形状尽量保持一致，以便提供定量、可信和重复的实验数据。

棱锥体压头的棱面和试样表面之间的夹角为锐角，可用棱朝前和面朝前两种方式进行划痕实验。两种方法的区别在于，在同样的正压力和刻划速度下，面朝前划痕实验的犁沟深度和两边隆起的高度均大于棱朝前的划痕实验。

划痕能导致两种不同的失效方式：塑性变形和断裂。实验时，仪器提供线性增加的法向力，匀速移动样品。可以给出法向力、表面粗糙度、划痕深度、残余划痕深度、切向力和摩擦因数随切向位移或时间连续变化的数据，还能给出划痕的宽度和边缘凸起高度等数据。

关于涂覆层硬度测量的详细规定可参见下述标准：

GB/T 13222—2001　金属努氏硬度试验　第一部分：试验方法。

GB/T 4340.1—1999　金属维氏硬度试验　第一部分：试验方法。

GB/T 230—1991　金属洛氏硬度试验方法。

GB/T 9790—1988　金属覆盖层及其他有关覆盖层维氏和努氏显微硬度试验。

GB/T 8640—1988　金属热喷涂层表面洛氏硬度试验法。

QB/T 3822—1999　轻工产品金属镀层的硬度试验方法。

ISO 4516：1980　金属和有关覆盖层　维氏硬度计和努氏显微硬度试验。

ISO 4518：1980　金属覆盖层　镀层硬度的测量　表面粗糙度轮廓仪法。

编写：王从曾（北京工业大学）



第9章　涂覆层的厚度检测

1　概述

1.1　涂覆层厚度的定义

涂覆层的厚度是衡量涂覆层质量的一项十分重要的指标。它不仅影响涂覆产品的使用性能和可靠性，同时也影响表面工程的经济效益。因此，涂覆层的厚度检测几乎是所有表面涂覆工程的质量控制手段和必须进行的产品检测手段。

所谓厚度是个几何概念，一般是指两个不完全平整的平行面之间的距离。涂覆层的厚度在理论上讲是指基体材料表面和涂覆层上表面之间的距离。根据不同的测量方法，它可以有不同含义。在实际的涂覆层厚度测量中，所谓“表面”并不完全是一个几何概念，有时是一个物理概念，是指表面分子（原子）的集合状态。表面轮廓上所有点相对于某一几何平面的距离的代数和为零时，该几何平面称为平均表面，如图16.9-1所示。通常将基材一侧的表面分子集合 G_s 的平均表面称为基材表面 S_s，涂覆层表面不与基材接触的那一侧的平均表面称为涂覆层形状表面 S_T；将所测量的涂覆层分子重新排列，使其密度与相同成分和结构的块体材料完全一样，且均匀分布在基材表面上，这时的平均表面称为涂覆层质量等价表面 S_M；将所测量涂覆层的物理性能等效为一种几何形状与所测量涂覆层一样的块状固体材料，这时的平均表面称为涂覆层的物理等价表面 S_p。据此可定义如下三种涂覆层厚度：

1）形状层厚 d_T，是指基材表面 S_s 与涂覆层表面 S_T 之间的距离。

2）质量层厚 d_M，是指基材表面 S_s 与涂覆层质量等价表面 S_M 之间的距离。

3）物性层厚 d_p，是指基材表面 S_s 与涂覆层物性等价表面 S_p 之间的距离。

形状层厚 d_T 最接近于直观形式涂覆层厚度，通常以 μm 为单位，质量层厚 d_M 反应了涂覆层中包含物质的多少，通常以 g/cm^3 为单位，物性层厚 d_p 可反应涂覆层的使用性能，在实际中比较容易测量。

由于实际表面并不平整，同时涂覆过程中又不可避免地要产生各种缺陷、杂质和吸附分子等。所以无论如何定义和测量，其结果都是一个平均值。关于涂覆层厚度测量的定义和一般规则可参阅国家标准《GB/T 12334－2001》（等同《ISO 2064：1996》）中的规定。

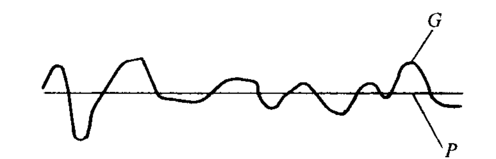


图16.9-1　表面与平均表面示意图

1.2　涂覆层厚度测量方法的种类与特点

涂覆层厚度的测量方法种类繁多，大致可以分为破坏性测量和非破坏性测量两大类。所谓破坏性测量是指测量时涂覆层和基材同时受到破坏或仅涂覆层受到破坏；非破坏性测量指测量时基材与涂覆层均未受到破坏。破坏性测量的方法主要有金相显微镜法，各种化学方法，用于涂覆层厚度的精确测量；非破坏性方法主要有磁性法，涡流法及荧光X射线法等各种物理方法。除用于普通的测量外，还可用于涂覆过程中的厚度监控。常用的涂覆层厚度测量方法与特点如表16.9-1所列。

表16.9-1　常用涂覆层厚度测量方法的种类与特点

测定方法		原理与特点	用　途
破坏性测量	显微镜法	取样、抛光、侵蚀后用光学或电子显微镜测定涂覆层横截面厚度，系标准试验方法，操作比较复杂，要求技术熟练	厚度测定的基本方法，根据统计数据，光学显微镜的绝对误差为0.8 μm左右，电子显微镜的绝对误差为纳米级
	电解法	用合适的电解液对一定面积的涂覆层进行恒电流阳极电解，根据涂覆层溶解的时间求出厚度。可测定多层膜各层的厚度，但不能测定小件及复杂形状零件的涂覆层厚度	适用于多层或多种类涂覆层的厚度测量，测量装置比较简单、廉价，最薄可测到0.2～5 μm
	化学溶解法	将涂覆层进行化学溶解，根据溶解所需要的时间、液量或溶解物质量求出涂覆层度。装置简单、操作简便	精度不高，一般用于对涂覆层厚度的粗略测定
	轮廓仪法	需要专门制备检测样品，先在被测涂覆层表面与基体表面间制出一个台阶，然后通过触针对台阶的扫描测定涂覆层厚度	测量精确度较高，可达0.01 μm。测量直观，速度快，操作简便。用于在硬质或超硬薄膜的厚度测定也被用作仲裁测量
	测微计法	测定选定部位基体与涂覆层总厚度，清除涂覆层后，测定同一部位的基体厚度，再求出涂覆层厚度	可以测量5 μm以上的涂覆层厚度，用于现场涂覆层厚度管理
	光干涉法	需要在被测涂覆层表面与基体表面间制出一个台阶，通过干涉条纹位移测定厚度	适用于测定厚度为纳米级的薄膜



续表 16.9-1

测定方法		原理与特点	用途
非破坏性测量	磁性法	通过测定传感器与基体间磁引力或磁阻的变化测定涂覆层厚度	适用于铁磁性基体非铁磁性涂覆层的厚度测量，操作方便，测量速度快
	涡流法	探测器内装有通以高频电流的线圈，当靠近导体时产生涡流，通过测定线圈电流的变化测定厚度	适用于导电性基体非导电性涂覆层的厚度测量，操作方便，测量速度快
	β射线法	通过测定β射线的穿透量或反散射量，再换算出涂覆层厚度。涂覆层原子序数与基体差别够大时效果好	一般用于印刷电路板、接插件等电子产品镀金膜的厚度测量
	荧光X射线法	用X射线照射样品，测定荧光X射线强度，再换算出涂覆层厚度	一般用于印刷电路板、接插件等电子产品镀金膜的厚度测量
	测微计法	用测微计测定涂覆前后的尺寸差，求出涂覆层厚度	适用于涂覆生产现场质量管理

1.3 涂覆层厚度测量方法的选择

测量涂覆层厚度的方法尽管很多，但每种方法所依据的物理特性参数各不相同，因而各有自身的特点和使用范围。如金相显微镜法，虽然可以直观测量涂覆层的厚度，其测量值在一定范围内比较精确，但属于破坏性检测，制样比较麻烦，当厚度小于 1 μm 时，由于光学分辨率问题，就难以精确测定；磁性法是利用涂覆层和基材之间材料的磁导率不同进行测量的，属于非破坏性测量，但其缺点是当基材与涂层的磁导率相近时，测量值误差较大等等。因此，测量具体的涂覆层厚度时，应根据检测对象，结合各种方法的特点及其适用范围，合理选择测定方法及仪器。

GB/T 12334－2001 金属和其他非有机覆盖层 关于厚度测量的定义和一般规则。

GB/T 6463－1986 金属和其他无机覆盖层 厚度测量方法评述。

ISO 2064－1990 金属和其他非有机覆盖层 关于厚度测量的定义和一般规则。

2 光学金相显微镜检测法

光学金相显微镜法是应用较早的涂覆层厚度检测方法之一，属于涂覆层的破坏性检测。其检测原理与普通的光学金相检测相似，即将被测样品制作成包含有选定涂覆层横截面的金相样品，然后在带有测微目镜的金相显微镜下观察涂覆层横截面的放大图像，从而直接测量涂覆层的局部形状厚度，或通过有关测量，计算出涂覆层形状厚度的平均值。此方法的特点是，可在一定的放大倍率下直接测量涂覆层的截面厚度，判断直观，依据充分，测量的最小误差为 0.8 μm。但此法的制样过程比较复杂，一般用于涂覆工艺及薄膜材料的试验研究，或在其他测厚法对结果有争议时进行检验和仲裁时使用。

2.1 检测样品制备

为使涂覆层的横截面符合金相显微镜检验的要求，在测厚时要对样品进行合理的取样、边缘保护、镶嵌、研磨、抛光和化学浸蚀，制成符合要求的样品后进行观察。

1）取样 取样的部位和数量按产品的技术要求和规定执行，一般可自关键部位的一处或多处取样。取样时应采用合适的切割工具和方法，不应损坏涂覆层的原始状态，防止切割时出现涂层的剥落、碰伤等影响测厚精度的现象。

2）边缘保护 为了防止被测样品在制样和检测过程中出现的变形、剥落、倒角等问题，试样最好涂以至少 10 μm 厚的保护层，此保护层材料的硬度应与被测涂覆层的硬度相近，二者颜色应有较好的对比度。涂覆保护层时，应注意不要损伤被测涂覆层，例如划伤、浸蚀或形成合金膜等。因此，采用的保护层金属材料要合理选择。如测量镍镀层时选用铜作边缘保护层，反之测量铜镀层时选用镍作保护层。对于锌和镉镀层不宜用铜作保护层，因为在浸蚀过程中铜层会遮蔽被测涂层。通常测镀锌层时用镉作保护层，测镀镉层时用锌保护。金属氧化物层或硬度较高的涂覆层可直接用薄箔黏附在要抛光的试样上。

3）样品的夹持与镶嵌 为了使被测样品的涂覆层截面与涂覆层表面保持垂直状态，在样品的磨平、抛光及观察时，应将样品固定在夹具上或用酚醛树脂镶嵌，夹持和镶嵌方法可参看第2章金相样品的夹持和镶嵌。

无论样品是在模子内固定，还是机械夹持，抛光表面都应垂直于涂覆表面，而且长度不宜太小，一般不小于 20～15 mm，以便使抛光面的倾斜度降至最小。

4）磨制与抛光 进行样品的磨制与抛光时，操作方法与金相检验样品相同。应注意的是，在研磨和抛光过程中，磨面应始终保持与涂覆表面垂直，为此可在研磨前，在平行磨面的外测划一记号，通过简单的测量就可发现在研磨过程中是否发生倾斜，以及发生多大的倾斜。研磨时压力应集中，方向与涂覆层表面成 45°角，每更换一次磨料和砂纸时，研磨方向与前次方向改变 90°。

5）浸蚀 磨制好的样品，当涂覆层与基体的分界线很明显时，可直接进行测厚。当涂覆层与基体材料之间的界限不明显时，需要将研磨或抛光的表面进行适当的侵蚀，侵蚀时应选用适当的侵蚀剂，样品涂覆层测厚的常用侵蚀剂如表 16.9-2 所列。

表 16.9-2 涂覆层测厚样品的常用侵蚀剂

项目＼种类	1	2	3	4	5	6	7	8
配方	硝酸 5 mL 乙醇 95 mL	三氯化铁 10 g 盐酸 2 mL 甲醇 98 mL	过硫酸铵 10 g 氢氧化铵 2 mL 蒸馏水 90 mL	硝酸 50 mL 冰醋酸 50 mL	硝酸 5 mL 氢氟酸 2 mL 蒸馏水 93 mL	氧化铝 20 g 硫酸钠 1.5 g 蒸馏水 100 mL	氢氟酸 2 mL 蒸馏水 98 mL	氢氧化铵 1 份 （按体积） 双氧水 1 份 （按体积）



续表 16.9-2

项目＼种类	1	2	3	4	5	6	7	8
用途	钢上镀镍和镀镉	钢、铜及铜合金上的金、铅、铝、镍，钢上镀铜层	铜及其合金上的锡或锡上合金镀层，每次侵蚀用新溶液	铜及铜合金上多层镍	铝及其合金上镍或铜镀层	锌基合金上镍和铜镀层，也适合钢上锌和镉镀层	铝合金上氧化膜	铜及其合金上镍镀层，用新鲜溶液擦洗、侵蚀铜

2.2　检测方法

测量时一般采用螺钉游动测微计和目镜测微计，后者准确度较差。样品表面与光轴尽可能垂直，利用的视场直径一般不大于其本身的2/3，光栏孔径不大于物镜孔径的2/3。可采用目镜观察测量，也可采用测量计在投影面上或照片上测量。

测量前和测量后应对仪器进行标定，且标定和测量应由同一操作者完成。目镜测微计重复标定误差应小于1%，载物台测微计的两条线间距应在0.2 μm或0.1%以内，目镜测微计移动的回程间隙也会引起误差，通常在对位过程中，将测微计十字线交叉的一边调到与待测涂层的一边重合，然后再与另一边相重合，而且每次测量都应以同一方向旋动对准，以消除回程间隙引起的误差。

对于较厚的涂覆层，放大倍数应使视场直径为涂覆层厚度的1.5～3倍，对于较薄的涂覆层，应尽可能选用较大的放大倍数。

对于厚度小于1 μm的涂覆层，用上述的垂直截面方法难以测量时，可采用其他如斜截面法，弧截面法加以测量，但这样的方法不能直接测出厚度，需要对测量结果进行计算才能获得涂覆层的实际厚度。下面仅介绍一种球面研磨法。

图16.9-2所示为球面研磨法及计算膜厚的原理图。磨球 A 直径一般为10～15 mm，通过转动轴 C 和 B 使其高速旋转。在与转动轴平行的三维可移动载物台上固定待测样品，并使其与高速转动的磨球接触产生研磨作用。研磨剂通常使用氧化铝或金刚石微粉的悬浊液。从正上方观察被研磨的部分，可以看到涂覆层的上边缘与层基界面形成的两个同心圆。如图16.9-2b所示，设外圆和内圆的直径分别为 L 和 l，由下式可求出涂覆层的厚度 d

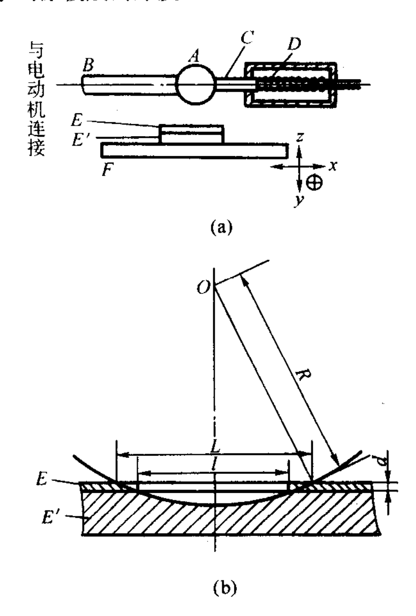


图 16.9-2　球面研磨法示意图

$$d=\left(R^2-\frac{l^2}{4}\right)^{\frac{1}{2}}-\left(R^2-\frac{L^2}{4}\right)=\frac{(L+l)\ (L-l)}{8R} \qquad (16.9\text{-}1)$$

式中，R 为磨球半径，式（16.9-1）成立的条件是 $R \gg l$。

关于涂覆层厚度显微镜检测法的详细规定，可参考下述标准：

GB/T 11250－1989　复合金属覆层厚度的测定　金相法。

GB/T 4677.6－1984　金属和氧化物覆盖层厚度测试方法截面金相法。

GB/T 6462－1986　金属和氧化物覆盖层横断面厚度显微镜测量方法。

ISO1462：1982　金属或氧化物覆盖层　镀层厚度的测定显微镜法。

ASTM B987：1985　用横断面显微观测法测定金属及氧化物层厚度的方法。

3　扫描电子显微镜检测

扫描电子显微镜检测是用电子束代替可见光照射样品表面，利用待测样品表面发射出的二次电子或背散射电子成像原理进行测量，测定的厚度也是形状厚度。关于扫描电子显微镜成像原理可参看第3章扫描电子显微镜部分。扫描电镜检测的特点是具有极高的放大倍数和分辨率，放大倍数可从20～20万倍连续变化，分辨率一般≥50 nm，厚度最薄可测0.01 μm，该法适合于断口检测和脆性薄膜厚度的测量。

3.1　样品制备

样品制备要点如下：

1）将样品涂覆层切割成横截面。

2）除去切割时产生的变形层。

3）脆性薄膜的断口可直接进行测量。

4）样品如需侵蚀显示时，可按金相显微镜测量涂覆层的制样方法进行。

3.2　测量要点

在测量样品前，先将仪器用金属标准刻微度尺在与测量样品相同的条件下摄取标度图样来校正仪器的放大倍数。在测量过程中，放大倍数会随时间发生变化，因而仪器的校正要在测量前后的短暂时间内进行。由于整个视场的放大倍率可能不一致，因此必须在视场的同一部位进行校正和测定，否则误差很明显。

以与校正同样的条件摄取横截面厚度显微图像，并对显微图像进行测定。按传统显微图像描示的横截面形貌像进行厚度测定时，其涂覆层与基体相交的边界不明晰，涂层与基体界限只靠对比度揭示时，则涂覆层横截面的表观厚度会随对比度和亮度的设定而变化，为了减少产生的误差，要调整好对比度和亮度，可使用涂覆层组织与基体组织的形貌像的差别进行显示。

关于涂覆层厚度的扫描电子显微镜测量可参考下述标准：

GB/T 17722－1999 金属覆盖层厚度的扫描电镜测量方法。

ISO 9220：1988 金属覆盖层镀层厚度的测量 扫描电子显微镜法。

ASTM B748：1990 用扫描电子显微镜测量金属涂层横截面厚度的方法。

4 射线法检测

测量涂覆层厚度的射线法主要指X射线法和β射线法，射线法的被测面积很小，如X射线荧光法可小到0.05 mm²，β射线法可小到0.2 mm²，并且由于配备精确的定位装置可实现定点检测，例如对晶体管座、管脚、集成电路管脚、接插件、印刷电路板、五金件的涂覆层厚度测量。对于导电式铁磁基体上的同类型材料涂覆层厚度的测量，尤其对极薄的贵重金属镀层和合金镀层厚度的测量也是十分理想的。射线法的厚度测量是一种不接触样品表面的非破坏性测量，因而还特别适合生产过程的在线检测。

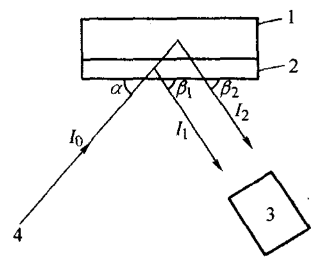
4.1 X射线荧光测厚法

X射线荧光测厚法的基本原理与X射线荧光光谱分析测量微区化学成分的原理相同（参考本篇第5章），即X射线源发出X射线经准直后以α角入射到被测样品表面，并被涂覆层及基体吸收后激发出涂覆层和基体元素的X射线荧光，这些经荧光准直后分别以β_1和β_2角度发射并被探测器接收，如图16.9-3所示。如果入射的α射线强度为I_0，探测器接收到的涂覆层元素荧光强度为I_1，接收到的基体元素的荧光强度为I_2，涂覆层厚度为d，密度为ρ_f，则有

$$I_1=\frac{A_1 I_0}{\mu_{01}\cos\alpha+\mu_{11}\cos\beta_1}\left[1-e^{-\rho_f d(\mu_{01}\cos\alpha+\mu_{11}\cos\beta_1)}\right] \quad (16.9\text{-}2)$$

$$I_2=\frac{A_2 I_0}{\mu_{02}\cos\alpha+\mu_{22}\cos\beta_2}\times e^{-(\mu_{01}\cos\alpha+\mu_{21}\cos\beta_2)\rho_f d} \quad (16.9\text{-}3)$$

式中，A_1、A_2分别是与涂覆层中和基体材料中元素含量、原子序数以及其他测量条件有关的常数。μ_{01}、μ_{02}分别为涂覆层中和基体入射X射线的质量吸收系数；μ_{11}为涂覆层对其荧光的质量吸收系数；μ_{21}、μ_{22}分别是涂覆层和基体对基体元素荧光的质量吸收系数。



16.9-3 X射线荧光测厚原理图

在实际测量中，一般是先测计数率，然后计算出涂覆层厚度d值，计算公式为

$$d=K_1\ln[(N_\infty-N_b)/(N_\infty-N)] \quad (16.9\text{-}4)$$

或

$$d=K_2\ln[(N_0-N_b)/(N-N_b)] \quad (16.9\text{-}5)$$

式中，N为涂覆层厚度为d时的计数率；N_0是涂覆层厚度为0时的计数率；N_∞是涂覆层厚度为∞时的计数率；N_b是无试样时测得的本底计数率；K_1和K_2为常数，可以通过实验标定而得到。由于X射线荧光法是根据涂覆层元素及其含量信息进行厚度测定的，所以测定的涂覆层厚为质量厚度。

X射线荧光法也可以用于同时测量基体表面多层膜的厚度；还可在测量二元合金涂层厚度的同时，测量合金涂层中的成分，所以是一种比较先进而且应用范围广泛的测量方法。

在测量过程中，当出现下列情况时，X射线荧光测厚法的测量精度偏低：

1）当基体中含有涂覆层成分或涂覆层中含有基体成分时，如测量钢基铁镍涂层，锌铁合金涂层时。

2）当涂覆层与基体之间存在扩散层时。

3）基体上涂覆层多于两层时。

4）当被测涂覆层的化学成分与标准样品成分有很大差异时，等等。

当遇到上述情况时，必须对测得的厚度值进行校正。

关于X射线荧光测厚法的详细规定，可参考下述标准。

GB/T 16921－1997 金属覆盖层 厚的测量 X射线光谱方法。

GB/T 11250.2－1989 复合金属覆层厚度的测定 X荧光法。

ISO 3497：1990 金属覆盖层 镀层厚度的测量 X射线光谱测定法。

ASTM A568：1990 用X射线荧光谱法测定镀层厚度方法。

4.2 β射线反（背）散射测厚法

β射线反（背）散射测厚法是一种比较精密的非破坏性测厚方法。其工作原理是利用放射性同位素（如钷－Pm147等）释放出的β射线，在射入到被测涂覆层样品的表面后，一些β射线与涂层中的原子碰撞被反射至探测器被接收，被反射的β粒子的强度是被测涂覆层元素的种类和厚度（质量）的函数，因而，通过对探测器测得的β射线的强度的数据处理，即可间接测得被测涂覆层的质量厚度。

该方法特别适宜对各种贵金属涂覆层的厚度测量，也可测量金属或非金属基体上的非金属薄膜。当涂覆层中元素的原子序数与基体的原子序数相差足够大时就可以进行测量。实际上原子序数大的如金可测量到50 μm，而原子序数小的如铜或镍可测量到300 μm。该法的另一个特点是测量面积内，可实现表面微区或逐点测量。

由于β射线测厚仪本身只是一个测量β射线强度的比较仪器，它测得的厚度值是通过标准样品的定标得出的。与X射线荧光法类似，如果被测样品与标准样品的涂覆层成分、密度，基材种类以及表面曲率等条件有差异时，则需要对测量结果进行合理的修正。

β射线测厚仪的操作及测试方法可按仪器使用说明书和有关测试标准进行，参考标准有：

QB/T 3819－1999 轻工产品金属镀层和化学处理层的厚度测试方法。

GB/T 4677.8－1984 印刷板涂覆层厚度测试方法 β射线反散射法。

ISO 3543：1981 金属和非金属覆盖层厚度的测量 β反散射法。

ASTM A567：1991 用β射线反散射法测量镀层厚度的实验方法。

5 测厚仪法检测

5.1 磁性法涂覆层厚度检测

磁性测厚法是目前无损检测涂覆层厚度测量中应用最广泛的一种方法。磁性测量根据其作用原理不同大致可以分为磁力法、磁感应法、场强法、矫顽力法等几种。此类方法通常用来确定铁磁性基体上的非铁磁性涂覆层和铁磁性与非铁磁性基体上的镍镀层的厚度测量。由于非铁磁涂镀层的厚度



变化，与闭合磁路中磁通量的变化呈线形关系，由此即可测出涂覆层的厚度。此类方法的特点是无损检测、速度快、操作方便、可检测产品。其测量范围可以从几个 μm 到数百个 μm，测量精度取决于样品及仪器的设计和校准，一般在10%以内，带有微处理器的测量仪器的测量准确度可高达1%。

(1) 磁力测厚仪

磁力测厚仪的测量原理是基于磁体与覆盖着非铁磁性涂镀层的铁磁性基体之间的吸引力作用，当涂覆层厚度增加时，吸引力随着非铁磁性涂覆层的增加变小。根据这一原理，也可用螺线管（通交流电或直流电）围绕软铁芯。吸引力（磁力）与其他机械力（如弹簧或重量）相平衡。通常采用的这类仪器的结构如图 16.9-4 所示。由图可见，永磁体附在一个水平杠杆端头，另一端由衡重体平衡。附有磁体的杠杆臂与被涂覆的铁磁基体相接触，便会发生移动。其移动的大小取决于涂覆层的厚度。于是，可在标定后的指针上直接读出涂覆层的厚度值。

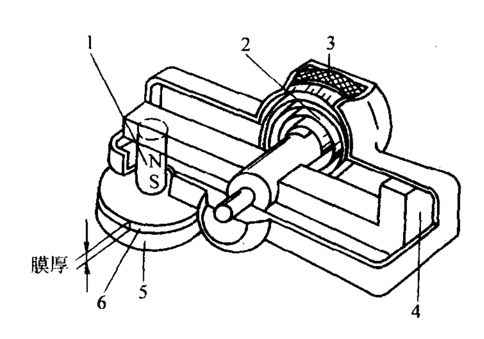


图 16.9-4　磁力（引力）计示意图

1—永磁体；2—发条弹簧；3—带刻度的弹簧固定架；4—衡重体；5—铁；6—涂膜

(2) 电磁感应测厚仪

用电磁感应测厚仪测量涂覆层厚度时，基体上的非铁磁性涂覆层在测量磁回路中形成非铁磁间隙（如图 16.9-5），使线圈的磁感应强度减弱。但当测量的是非铁磁性基体上的磁性涂镀层厚度时，则随着涂镀层厚度的增加，其磁感应强度也会增加。电磁感应测厚仪便是根据这个原理设计的，并应用了一个 ac 桥路或一个变压器回路。图 16.9-5 即为变压器型厚度测量仪示意图，它包括单极和双极（磁轭），它们与涂覆层一起形成一个磁回路。其工作原理类似一个变压器，即在初级线圈上通过的交变电流产生一个磁场，于是次级线圈就会产生感应电压，此电压的大小取决于初、次级线圈的耦合及磁通量大小，并取决于此涂覆层的非铁磁层的厚度。

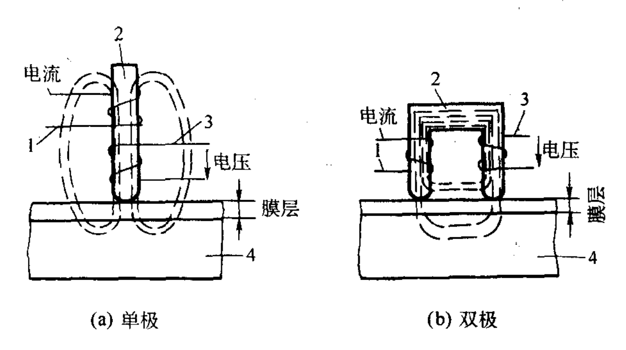


图 16.9-5　电磁感应测厚原理图

1—初级线圈；2—电磁铁；3—次级；4—基体

所有的磁性测厚仪在使用时都需要校正。校正时，最基本要求的是制备一系列已知厚度的涂覆试样作为标准样品。

磁性法测厚仪一般都具有质量轻，体积小，价格低廉，便于携带，操作简单，易于掌握和使用等特点。还可以利用测头对不同部位的涂覆层进行逐点检测，测量速度快，结果也较准确。通常的厚度测量范围为 5 ~ 750 μm。

关于涂覆层厚度磁性法测量的具体规定可参看下列标准：

GB/T 4956 - 1985　磁性金属基体上非磁性覆盖层厚度测量　磁性法。

GB/T 13744 - 1992　磁性或非磁性基体的镍电镀层厚度的测量。

ISO 2187：1982　磁性基体的非磁性覆盖层厚度的测量　磁性法。

ISO 2361：1982　磁性或非磁性基体的镍电镀层　镀层厚度的测量　磁性法。

ASTM A499：1988　磁性材料的非磁性镀层用磁性法测量厚度。

ASTM A530：1988　磁性法测量磁性和非磁性基体上电沉积镀镍层厚度。

5.2　涡流法涂覆层厚度检测

涡流测厚仪是根据涂覆层与基体材料的导电性有足够的差异来进行金属基材上涂覆层的物性膜厚测量的。虽然该法实质上属于电磁感应原理，但能否采用该方法测厚，却与所测金属基体和涂覆层材料的导电性有关，而与其是否为磁性材料无关。其工作原理是利用一个载有高频电流线圈的探头，在被测样品表面产生高频磁场，并使金属内部产生涡流，此涡流产生的磁场又反作用于探头的线圈内，使其阻抗发生变化而进行工作的。如图 16.9-6 所示，当高频电流通过励磁器/感应线圈，并靠近一导电材料时，便会在材料中感生涡流，进而影响感应线圈，结果引起反电动势能量损失和线圈阻抗的变化，将此变化转换为厚度信号，再用已知厚度的标样来标定测厚仪，则可直接由表中读出所测涂覆层的厚度值。

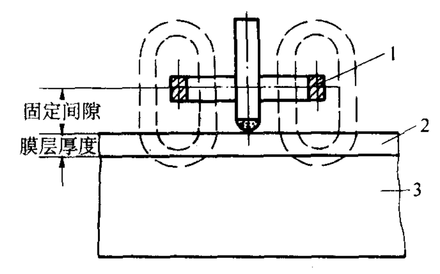


图 16.9-6　涡流测厚仪原理图

1—感应线圈；2—非导电膜；3—导电基体

该法主要用来测量非磁性导电基体上的非导电涂覆层厚度及非导电基体上的导电涂覆层厚度，在涂覆层和基体的电导率相差较大的情况下，也可用来测量非磁性导电基体上的非磁性导电涂覆层厚度。该法应用最普遍的是测量铝制品表面阳极氧化膜，铝或铜及其合金制品表面上的涂料层或其他非导电涂覆层厚度，以及非导电基体上铜箔的厚度等。

涡流法测量涂覆层厚度的范围随基体和涂覆层材料的组合以及选用的频率而异。一般导电涂层可测到小于几分之一微米，非导电涂覆层最小可测量至 2 μm，而测量较厚的最大可达几十毫米。涡流测厚仪的准确度可达 ± 1%，但由于测量中有干扰因素的影响，实际测量厚度的准确度要比 ± 1% 低一些。

涡流法涂层测厚仪与磁性测厚仪一样，也是无损检测，

操作方法简单，测量速度快而准确，价格也较低廉，因而它是非磁性基体上涂覆层厚度测量的较为普遍采用的方法。

关于涂覆层厚度的涡流法测量的详细规定可参考下述标准：

GB/T 4957－1985　非磁性金属基体上非导电覆盖层的厚度测量　涡流方法。

ISO 2360：1982　非磁性金属基体上的非导电覆盖层厚度的测量　涡流法。

ASTM E376：1989　用磁场式涡流试验法测量涂层厚度的规程。

6　轮廓仪（触针）法检测

轮廓仪又称为表面粗糙度仪，该仪器长期以来主要用于测定表面粗糙度。其测量原理是把仪器上的细小探针触及样品表面并进行扫描，在扫描过程中，随着扫描的横向运动，触针也随表面高低不平的轮廓做上下运动，从而检测表面峰谷的高度（详细内容可参看本篇第 6 章）。因此可以用这种仪器检测从基体表面到涂覆层表面的高度，即进行形状膜厚的测定。用轮廓仪测定涂覆层厚度与测定表面粗糙度不同的是。首先要在被测涂覆层表面与基体表面间制出一个台阶，然后通过探针对台阶的扫描以测定涂覆层厚度。通常测定厚度的范围是 0.01～1 000 μm。由于这种方法测量直观，测量误差较小，测量速度快，操作简便，在硬质或超硬薄膜的厚度测定中应用日益广泛，另外由于其属于直接测量涂覆层的形状厚度，且精确度较高，也被用来作为仲裁测量或供其他测厚仪器校准时使用。但是这种方法属于破坏性检测，在实际测量中也可能产生对涂覆层表面的划伤问题。

轮廓仪的探针下端通常采用半径为 2.5、5.0、10.0、12.5 μm 等不同规格的金刚石圆球作上下移动，通过机械、光学、电器等方法可把纵向位移放大到 10^3～10^4 倍，横向放大倍率可由探针的扫描速度和记录纸的行走速度确定，一般为 10～10^2 倍，电感耦合输出型探针厚度测定原理如图 16.9-7 所示。

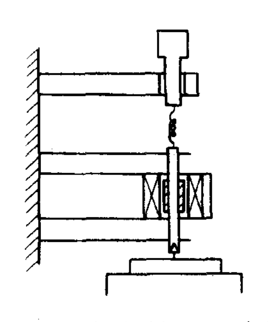


图 16.9-7　探针测厚原理示意图

为了保证探针接触被测面，需要对其施加一定的测定压力，尽管压力不大，但由于探针尖端曲率半径很小，宏观上微小的力在探针尖端也会形成很大的压强，可能将被测表面划伤，从而影响测量精度。因此，在进行薄膜厚度测量时要合理选择探针的载荷。

实际上，探针引起的划伤与被测表面的硬度有很大关系，而涂覆层的硬度又取决于涂覆层的成分、组织结构及涂覆工艺条件。因而，在实际测量时，如无选择载荷的参考资料，可以通过实验来确定，即先以某一载荷进行扫描，然后用显微镜观察划伤情况，需要时可用扫描电镜测量划伤深度，从而调整载荷，直到合适为止。

用轮廓仪法测量时涂覆层与基体表面必须非常光滑平整，否则将影响测量精度。

关于涂覆层厚度的轮廓仪法测量的详细规定可参考下述标准。

GB/T 11378－1989　金属覆盖层厚度　轮廓尺寸测量方法。

ISO 4518：1980　金属覆盖层厚度的轮廓尺寸测量方法。

7　化学溶解法检测

化学溶解法是选用合适的腐蚀液，让其只腐蚀涂覆层而不腐蚀基体，根据腐蚀所消耗的腐蚀液用量，或腐蚀所经历的时间，或腐蚀掉的涂覆层质量来测定涂覆层厚度的方法，测定的是涂覆层的质量厚度。此类方法有点滴法、液流法、称重法、分析法等。化学溶解法测厚只需要少量化学试剂和简单的器具即可进行，操作简便。但测量准确度较低，对于厚度在 2 μm 以上的涂覆层，准确度为 ± 10%，对于厚度小于 1 μm 的薄层，误差可达 300%。

7.1　点滴法

点滴测厚法是一种最简便的涂覆层测厚方法。其优点是仪器简单，方法简便；缺点是测量准确度低，一般在 ± 20%，同时又不适于对形状复杂及小零件的检测，所以只作为粗略测定涂覆层厚度的一种参考性检测法。

（1）测量方法

以一定成分的溶液，通过尖端为 1.5～2.0 mm 直径的滴管，将溶液逐滴滴在涂覆层待测表面上，每滴一滴溶液，保持一定的时间，以便溶液与表面充分发生化学反应，直至涂覆层溶解完毕而露出基体或下层金属涂层为止，涂覆层的厚度 h 与所消耗溶液的滴数 m 有下式的关系

$$h = (m - 0.5)K \qquad (16.9\text{-}6)$$

式中，K 为在一定温度下一滴溶液溶解涂层的厚度。

（2）测试步骤

1）测试前在待测样品选定测厚部位，用酒精等擦洗去除表面油污及灰尘。

2）在测厚部位用白蜡或特种记号笔画出一直径为 5 mm 的圆圈。

3）根据被测涂覆层及基体材料的材质，选择并配制溶液，溶液中的化学试剂为分析纯；用符合要求的滴管，试滴一滴溶液于小圆圈内，保持规定的反应时间，用滤纸吸去试液观察溶解结果，如未出现终点，再滴第二点试液，保持同样时间并用滤纸洗干，如此反复进行，直至出现终点。

4）记录实际消耗的溶液滴数，按式（16.9-6）计算出涂层厚度。

一般情况下，应在样品测厚点的邻近部位，用同一方法测定 2～3 处，以平均厚度表示被测涂覆层的厚度。

关于点滴法检测的有关标准如下：

QB/T 3818－1999　轻工产品金属镀层厚度测试方法　点滴法。

7.2　计时液流法

（1）方法及特点

计时液流法是点滴法的改进，是以一定成分的溶液，按一定流速呈细流状流向被测涂覆层的局部表面，涂覆层在溶液的作用下被溶解，在直接观察的情况下，直至被测涂覆层溶解完毕，出现底金属颜色为终点时停止。根据受检部分涂覆层溶解完毕所经历的时间来计算厚度。

计时液流法的特点是设备简单，操作方便。对于厚度为 2 μm 以上的涂镀层，准确度为 ± 10%，厚度小于 2 μm 的涂覆层，准确度为 20%～30%。

该法适用于金属基体上的防护性涂覆层和防护－装饰性涂覆层。例如钢铁基体上的铜、镍、铬、锌、镉、锡、银以及铜锌、铜锡等合金涂覆层，也可用于多层涂覆层（如铜-镍、铜-镍-铬等），被测涂覆层的面积应不小于 0.3 cm^2。



(2) 仪器

计时液流测厚仪如图 16.9-8 所示，漏斗下端用橡皮管连接一根玻璃毛细管，毛细管长 120 ± 5 mm，内径 1.5 ~ 2 mm，锥部长 10 mm，下端外径 1.5 ~ 2 mm。毛细管口径直接影响液流速度，因此，规定当活塞打开，压力稳定时，在 18 ~ 20℃的温度下，30 s 内应从分液漏斗中流出 10 ± 0.1 mL 蒸馏水。

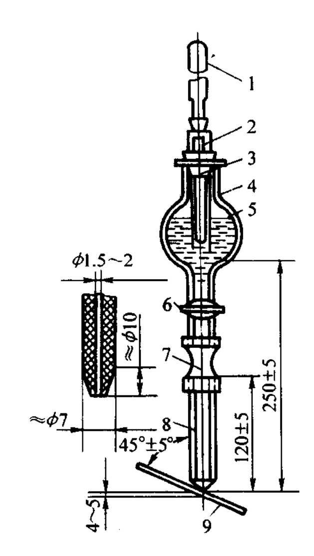


图 16.9-8　计时液流测厚仪示意图

1—温度计；2—通气小孔；3—橡皮塞；4—玻璃管；5—分液漏斗；6—活塞；7—橡皮管；8—毛细管；9—被测样品

利用玻璃管来保持液压的稳定，玻璃管通过有孔的橡皮塞插到分液漏斗中，玻璃管上端连有带孔的橡皮塞可使空气进入分液漏斗，玻璃管的下端与毛细管下端保持 (250 ± 5) mm的固定距离，并在玻璃管内插入温度计。随着分液漏斗中的溶液经毛细管流出，空气通过有孔的橡皮塞进入漏斗内，从而使测定时的压力恒定。

在接观察终点而不易分辨涂层与底层金属颜色的情况下，可在仪器上装一个终点指示装置，如图 16.9-9 所示。该装置是将铂丝封闭在玻璃管的一端，然后将玻璃管通过橡皮塞插入漏斗中，其下端与玻璃管平齐。然后将铂丝和待测样品接入放大器电路。测厚时，接通电路并打开活塞，使铂丝与被测试样间有电流通过，当涂层溶解完毕，呈现基体或中间层金属时，由于电流大小的改变，使电流表指针发生偏转，从而确定终点。

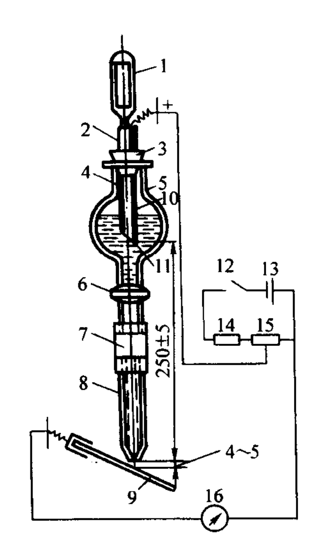


图 16.9-9　通电终点指示装置

1—温度计；2—通气小孔；3—橡皮塞；4—玻璃管；5—分液漏斗；6—活塞；7—橡皮管；8—毛细管；9—样品；10—封有铂＊的玻璃管；11—铂丝；12—开关；13—电池；14—电阻（CT 型）；15—可变电阻；16—电流表

(3) 溶液

因不同的被测涂覆层的溶解速度不同，为保证在不同温度下每秒钟内的溶解量恒定，检测时应按规定选择溶液，常用的溶液配方及适用的涂覆层与基体材料和终点特征如表 16.9-3 所列。溶液配方中的试剂均为化学纯，溶剂为蒸馏水。

表 16.9-3　计时液流法使用的溶液配方及适用的涂覆层与基体材料和终点特征

涂覆层	基体或中间层金属	溶液配方/g·L^{-1}	终点特征
锌	钢	硝酸铵 70；硫酸铜 7；1 mol/L 盐酸溶液 70 mL/L	呈玫瑰色斑点
镍	钢、铜和铜合金	氯化铁 300；硫酸铜 100	钢呈红色斑点，铜及铜合金露基体
铬	钢、镍	盐酸 220 mL/L；硫酸 100 mL/L；氯化铁 60；硫酸铜 30；酒精 100 mL/L	呈红色斑点或铜环
铜	钢、锌合金	氯化铁 300；硫酸铜 100	钢呈红色斑点，锌合金呈黑色斑点
银	铜及铜合金	碘化钾 250；碘 7.5	呈现基体金属
锡	钢、铜及铜合金	氯化铁 15；硫酸铜 30；盐酸 60 mL/L	呈红色斑点
铜合金	钢	氯化镍 150；盐酸 150 mL/L；醋酸 250 mL/L；三氯化锑 31	呈黑色斑点

(4) 样品制备

1) 彻底清除被测样品表面的油污与脏物。

2) 最外层为镀镍层的样品，应在脱脂后用蘸有 1:1 盐酸溶液的棉花擦去表面膜层，以去除表面钝化膜，然后清洗干燥。

3) 对最外层为镀铬层的样品，为了破坏表面钝化膜，要用蘸有试液的锌棒接触受检表面，检验下层涂覆层厚度时，应预先用含有 1% ~ 2% 的三氧化二锑的浓盐酸溶液除去镀铬层。

4) 镀锌层和镀镉层一般应在钝化前测厚，若已钝化的样品，则应用蘸有 1:8 浓度盐酸的棉花擦除表面的钝化膜，然后清洗、干燥。

5) 为避免溶液流散，可用特种铅笔或其他化学稳定材料在受检表面按溶液流动方向画两条平行线，线间距为 4 mm左右。

6) 经预处理的样品，应放置在检验室内，直至样品温

度与室温相等时再进行测量。

(5) 测试方法与步骤

1) 测试仪器准备。洗净并装好仪器后，将确定的溶液加入分液漏斗至3/4体积处，打开活塞，使溶液充满毛细管，用橡皮塞塞紧漏斗颈口，重新打开活塞让溶液从漏斗中流出，直到将空气泡通过玻璃管均匀地吸入漏斗内，然后检查溶液流速是否符合要求。

2) 将待测样品固定在仪器的样品架上，样品表面应距毛细管尖端4~5 mm，样品表面与水平面之间成45°±5°夹角。需通电进行终点指示时，接通电路。正式开始测试时，打开活塞并同时开启秒表计时。在溶液溶解涂覆层一段时间后，注意观察样品受检表面颜色的变化，呈现终点特征时立刻关闭活塞，终止计时。

3) 在难于确定钢基体上镀铜层或镀镉层终点的情况下，可采用下列辅助措施，帮助正确判断终点。①接近终点时，在受检部位周期性地增加含1.5%三氯化铁的（1:1）盐酸溶液，其终点特征是2~3s中出现深色斑点。②钢基镀镉层接近终点时，在受检部位滴加含100 g/L的氯化汞的（1:1）盐酸溶液，其终点特征是在基体裸露部分呈现亮汞点，而周围的镉层呈黑色。

4) 对于终点观察困难的样品，采用通电计时液流法进行测定。

(6) 涂覆层厚度的计算

厚度计算公式为：

$$h = h_t t \qquad (16.9\text{-}7)$$

式中，h 为受检局部涂覆层厚度，μm；h_t 为在一定温度下，每秒溶解的涂覆层厚度，μm/s；t 为测试时间。各种涂层在不同温度下的 h_t 值如表16.9-4所列。

表 16.9-4 用计时液流法测定厚度的 h_t 值 μm

温度/℃	镀锌层	镀铜层	镀镍层	镀铬层	镀银层	镀锡层	铜－锌合金	铜－锡合金
16	0.571	0.685	0.370	0.101	0.355	0.441	0.594	0.548
17	0.589	0.735	0.424	0.109	0.367	0.455	0.629	0.570
18	0.610	0.794	0.467	0.120	0.380	0.470	0.664	0.587
19	0.630	0.862	0.493	0.131	0.390	0.485	0.699	0.608
20	0.645	0.926	0.521	0.139	0.403	0.500	0.734	0.635
21	0.670	0.980	0.540	0.147	0.413	0.512	0.768	0.652
22	0.690	1.042	0.575	0.156	0.420	0.530	0.802	0.675
23	0.715	1.099	0.606	0.164	0.431	0.545	0.836	0.694
24	0.740	1.163	0.641	0.169	0.439	0.562	0.872	0.718
25	0.752	1.220	0.671	0.174	0.450	1.580		0.735

关于计时液流法涂覆层厚度测量的详细规定可参考下述标准。

GB/T 89270－1986 轻工产品金属涂层的厚度测试方法 计时液流法。

7.3 溶解法

(1) 方法与特点

溶解法是指将质量不超过200 g的样品，置于溶解液中，在保持基体（或涂层）不溶解的条件下，将涂覆层（或基体）溶解后测量样品失重，从而按涂覆层的实际面积计算涂覆层厚度的方法。也称为失重法。如果通过对溶解产物的化学分析，确定溶解的质量，而确定涂覆层厚度时，称为分析法。用该方法测厚时，由于可能存在基体金属或涂覆层中夹杂同类元素的溶解而造成分析误差，同时，用电沉积的方法获得的涂覆层密度亦不一定标准，所以在一定程度上影响该方法的精度。一般其精度为±10%，但是，该方法简便易行，且测试成本低廉，因而仍有较大的实用价值。

(2) 溶液

溶解法使用的化学试剂均为化学纯，溶剂用蒸馏水。不同涂覆层采用的溶液成分按表16.9-5配制。测试溶液在采用称重法计算涂层失重时，可以多次使用，直至涂覆层溶解十分缓慢或基体金属可能被侵蚀时停止使用。采用化学分析法计算涂覆层失重时，则不能再次使用。

表 16.9-5 溶解法测厚所用的溶液成分

涂层	基体或中间层	溶液配方/$g \cdot L^{-1}$	温度/℃	测定法
锌	钢	硫酸 50；盐酸 17	18~25	称重法
铜及其合金	钢	铬酸钾 275；硫酸铵 110	18~25	称重法
镍	铜、锌及其合金	发烟硝酸，含量在70%以上	室温	化学分析法
铬	镍、铜及其合金	盐酸1体积；蒸馏水1体积	20~40	称重法
铬	钢	盐酸1份；三氧化二锑1份	40~60	称重法
银	钢、铜及铜合金	硝酸1份；硫酸19份	40~60	化学分析法
锡	铜及铜合金	醋酸铅 80；氢氧化钠 135	沸腾	称重法



(3) 测试方法及步骤

1) 样品准备与计时液流法相同。

2) 用称重法时，将准备好的样品称重后，浸入相应溶液中进行溶解，直至涂覆层完全溶解并裸露出基体或中间涂层金属为止。取出样品用水冲洗干净，经干燥后称重。根据样品的重量和尺寸，称重可选用感量为0.1或0.01 mg的天平。用化学分析法测定涂覆层失重时，则在样品被测涂覆层全部溶解，裸露出基体或中间涂层金属后，取出样品，用蒸馏水冲洗 n 次，将冲洗水和测试溶液一并移至分析容器中，进行化学分析、测定其金属的质量。

(4) 平均厚度的计算

1) 用称重法测厚时，涂覆层平均厚度可按下式计算：

$$H=\frac{(m_1-m_2)}{S\rho}\times10^4 \qquad (16.9\text{-}8)$$

式中，H 为涂覆层平均厚度，μm；m_1、m_2 分别为溶解前后样品的质量，g；S 为样品上涂覆层的涂覆层面积，cm²；ρ 为涂层金属密度，g/cm³。

2) 用化学分析法测厚时，涂覆层平均厚度 H 可按下式计算：

$$H=\frac{m}{S\rho}\times10^4 \qquad (16.9\text{-}9)$$

式中，m 为化学分析测得的金属质量，g；S 为样品涂覆层面积，cm²；ρ 为涂覆层金属密度，g/cm³。

关于溶解（称重法）涂覆层厚度的测量的详细规定可参考下述标准。

QB/T 3816－1999 轻工产品金属镀层和铝转化膜的厚度测试方法。

QB/T 3817－1999 轻工产品金属镀层和化学处理层的厚度测试方法 测重法测定法。

ISO 3892：1980 金属材料转化膜 单位面积上膜层质量的测定 重量法镀层厚度测量。

ASTM E252：1984 用称重法测定薄箔和薄膜厚度的试验方法。

7.4 阳极溶解库仑法

(1) 方法与特点

阳极溶解库仑法又称为电量法，其方法是在被测涂覆层表面的确定面积上，以恒定的电流密度，在相应的电解液中，以涂覆层为阳极进行溶解，当裸露出基体金属或中间涂层时，电解池电压发生突变，以指示溶解已达终点，根据库仑定律，以溶解涂覆层金属所消耗的电量、溶解涂覆层的面积、涂覆层金属的电化当量、密度以及阳极溶解的电流效率为参数来计算溶解涂覆层厚度。用这种方法测定的也是涂覆层的质量厚度。

该方法的特点是操作简单，测量速度快，操作人员的人为影响小，测量厚度范围可从0.5 μm（或更薄）到300 μm，当测量涂层厚度为1～30 μm时，测量误差为±5%，测量厚度大约在8 μm以内的薄镀层时可采用库仑法作仲裁测量。该方法适用于测定金属基体上的单金属涂层或多层单金属镀层的局部厚度，包括装饰性薄铬涂层、镀金层等。对多层单金属涂层测厚时，还可以进行更换电解液后的连续测厚，所以应用范围较广。

(2) 仪器

阳极溶解库仑法测定涂覆层厚度的仪器国内外已有多种产品，该仪器主要由电解池、控制电路、恒流电路、厚度指示器、电解终止电路等部分组成。

电解池由不锈钢插杯和橡皮垫组成，插杯为阴极，橡皮垫除使样品与插杯绝缘外，其内孔可确定被测涂覆层溶解的面积。为了消除浓差极化和保证阳极恒定的电流效率，采用电动搅拌器搅拌工作时的电解液。

控制电路由电源开关、测量速度开关、涂层选择开关以及测量时启动、停止、校正和电源反相开关组成，恒定电流可提供稳定的电解电流，厚度指示器可指示涂覆层的厚度。

(3) 电解液

阳极溶解法测厚时，对不同的涂覆层与基体组合应使用合适的电解液，常用的电解液如表16.9-6所列。

表16.9-6 库仑法测厚所用的电解液

涂覆层	基体或中间层	电解液配方/g·L⁻¹	备注
镉	钢、铜、镍、铝等	碘化钾 100	
铜	钢、镍、铝	酒石酸钾钠 80；硝酸铵 100	
铬	钢、镍、铝	硫酸钠 100	
铬	铜及铜合金	盐酸 175 mL/L	
铅	钢、镍、铜及铜合金	醋酸钠 200；醋酸铵 200	
镍	钢、铝、铜及铜合金	硝酸铵 30；硫氰酸钠 30	
银	钢、镍	硝酸钠 100；硝酸 5 mL	
银	铜及铜合金	硫氰酸钾 180	
锡	钢、镍、铜	盐酸 175 mL/L	
锌	钢、镍、铝、铜等	氯化钠 100	

(4) 阳极电流强度

用库仑法测定涂覆层厚度时，其阳极电流强度的合适与否会直接影响测厚的效果，通常要求按10 s内能溶解相应金属1 μm厚度的电流为宜。表16.9-7列出采用孔径为3.2 mm的橡皮垫时溶解各种金属的电流强度。

表16.9-7 各种金属溶解时的电流强度

涂层	锌	镉	锡	铜	镍	铬	银
电流强度/mA	16.8	12.0	9.6	22.4	24.0	32.2	7.6

(5) 样品准备与计时液流法相同

(6) 测试方法与步骤

1) 检查试验仪器是否正常。

2) 试验仪器调试好后将插杯和橡皮垫一起紧压在被测样品的涂覆层表面，插杯接阴极，样品接阳极，杯中注入相应的电解液，并检查是否渗漏。

3) 开启仪器电源，调好各种实验参数，使仪器正常工作，涂覆层开始溶解。

4) 记录电流并观察记录仪上显示的时间－电压曲线，当记录纸（或指示仪器）上显示出电解池的电压发生突变时说明涂覆层溶解完毕，立即终止实验。如采用的为可显示涂层厚度的测厚仪时，可直接读取检验结果。

(7) 涂覆层厚度的计算

被测涂覆层厚度可按下式计算

$$h=\frac{CIt}{S\rho}\times10^4 \qquad (16.9\text{-}10)$$

式中，h 为涂覆层厚度，μm；C 为被测涂覆层金属的电化学当量，G/（Ah）；I 为电流强度，A；t 为涂覆层耗用的时间，h；S 为被测样品上的溶解面积，cm²；ρ 为被测涂覆层金属的密度，g/cm³。

为了提高精度，对于某些涂覆层对计算结果做适当修正。

关于阳极溶解（库仑法）法测定涂覆层厚度的详细规定

可参阅下述标准。

GB/T 4953 - 1997　金属覆盖层　覆盖层厚度测量　阳极溶解库仑法。

ISO 2177：1985　金属覆盖层　镀层厚度的测量　阳极溶解库仑法。

ASTM A504：1990　用库仑计测量金属镀层厚度的方法。

8　光干涉法检测

光干涉法又称为光切法，是在样品的涂覆层和基体表面形成台阶的条件下利用单色光通过一个贴于样品表面做平面基准板的透镜，照射到被测表面产生反射光干涉，形成干涉带图像（明暗条纹），当干涉带在基体与涂覆层的台阶处时，干涉带的图像会产生位移，其位移量与台阶高度存在定量关系。通过带测微目镜的干涉显微镜观察和测量干涉带位移距离，即可测出涂覆层的厚度。

光干涉法测量涂覆层厚度的范围为几个纳米到几百个纳米（与光的波长有关），其测量精度最高可达 2 ~ 3 nm，一般情况下也可达 5 ~ 10 nm。与其他许多测量方法相比，这种方法可以给出标准的或基准的测量值，因此被广泛应用于厚度小于 1 μm 的薄膜或超薄膜的厚度测量。

8.1　测量原理

多束光干涉原理如图 16.9-10 所示。当波长为 λ 的单色光由透镜介质Ⅰ进入厚度为 D 的平行平面板介质Ⅱ后，便会产生折射、透射和反射，相邻两次反射（或透射）光之间的相位差（光程）差 Δ 可表示为

$$\Delta = \frac{4\pi}{\lambda} n_2 D\cos\theta_2 \qquad (16.9\text{-}11)$$

式中，n_2 为介质Ⅱ的折射率，θ_2 为折射角。

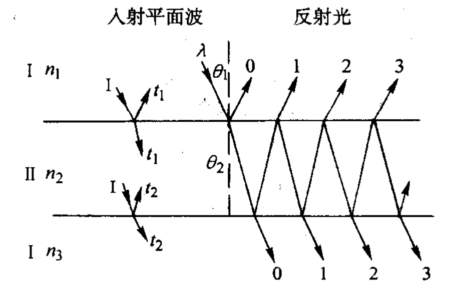


图 16.9-10　多重反射干涉原理示意图

多次反射形成总反射光强为

$$I_1 = \frac{4R\sin^2\Delta/2}{(1+R)^2 + 4R\sin^2\Delta/2} \qquad (16.9\text{-}12)$$

透射光的强度为：

$$I_t = \frac{T^2}{(1-R)^2 + 4R\sin^2\Delta/2} \qquad (16.9\text{-}13)$$

式中，T、R 分别为两介质交界面的能量透射率和反射率。

当 $T + R = 1$ 时，透射光的强度 I_t 在 $\Delta = 2m\pi$，$\Delta = 2(m+1)\pi$（$m = 0, 1, 2\cdots$）时分别为极大值和极小值，由式（16.9-10）可知，极大值的相位条件是

$$m = \frac{\Delta}{2\pi} = \frac{2n_2 D\cos\theta_2}{\lambda} \qquad (16.9\text{-}14)$$

因此，根据式（16.9-13），在 n_2、λ、D、θ_2 中无论哪个值为变量，即可以得到一系列的平行的干涉条纹。

8.2　样品制备

采用这种方法测厚，一般必须制作出测膜厚用的样品。

首先将欲镀膜的基片表面进行十分仔细的研磨和抛光，达到光学平面的要求，再将基片的一部分用边缘锐利的平板遮盖。这样在沉积膜之后就会在膜与基片之间形成边缘清晰的台阶。为了提高反射率，在除去基片上的遮盖片之后，还需要在整个样品表面上蒸镀反射率高的金属（如 Ag 或 Al），形成反射镜，蒸镀层厚一般为 50 nm 左右，这样一来，台阶的高度可保持不变。

8.3　膜厚的测定

图 16.9-11 给出在测定膜厚时，薄膜样品和光学平台的设置方法。多重反射面的一面是光学平台的反射面；另一面为薄膜和基片的面。测试时，从下侧垂直入射波长为 λ 的单色光，从上面用显微镜观察，可以看到透射光的干涉条纹。如果令相邻干涉条纹的间距为 a，薄膜边缘（台阶处）的干涉条纹偏移为 b，光学平台与薄膜平面的夹角为 θ，两反射面的间距为 D，则可得出

$$\tan\theta = \frac{D - (D - \lambda/2)}{a} = \frac{d}{b} \qquad (16.9\text{-}15)$$

由此可求出薄膜厚度 d：

$$d = \frac{b}{a} \times \frac{\lambda}{2} \qquad (16.9\text{-}16)$$

由上式可知：如果测定出 a，b，即可求出膜厚。

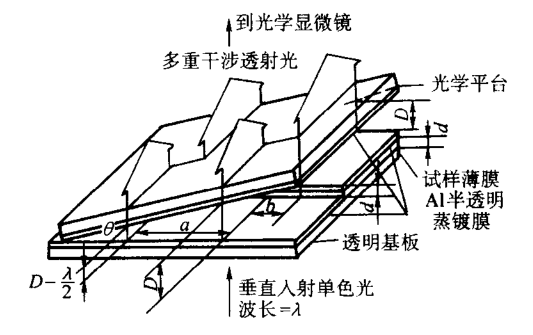


图 16.9-11　样品放置示意图

当薄膜与基片不透明时，可观察到反射干涉条纹，但干涉条纹的明暗相反。在实际测量中为保证最佳的 D，θ 值，在反射面间往往夹有云母薄片或薄纸片等。同时还必须控制系统的振动。图 16.9-12 是多重反射干涉仪示意图。如果样品是透明的，可采用透射法（光从样品下方入射）；如果样品不透明，可采用反射法（光从样品上方入射）。

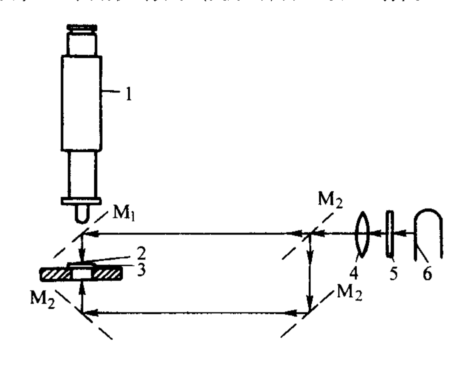


图 16.9-12　多光束干涉仪原理图

M_1—反射法平面镜；M_2—透射法用反射镜；1—显微镜；2—半透明膜；3—样品；4—透镜；5—滤光纸；6—光源

9　纳米薄膜厚度的精密测量方法

9.1　微量天平法

微量天平法按照其所测的是蒸发重量或动量分别称为重量型或动量型，如图 16.9-13 所示。重量型微量天平发展较早，使用也最方便，常用于原位检测蒸发沉积速率。



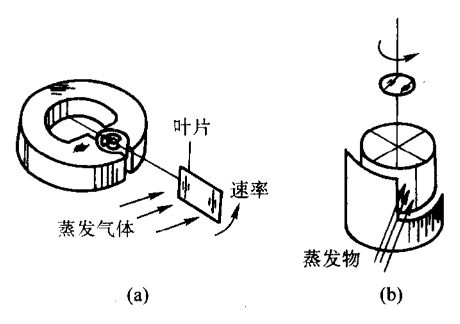


图 16.9-13 微量天平示意图

重量型微量天平测厚的基本原理是通过直接测定蒸镀基片上的镀层质量，从而测定薄膜的厚度。

一般是将微量天平置于真空室内，把蒸镀的基片挂在天平横梁的一端，测出随镀膜的堆积量增加而产生的横梁倾斜，进而求出镀膜的积分堆积量，然后换算出膜厚，由此可测得质量膜厚。其计算公式为

$$d = \frac{M}{\rho A} \tag{16.9-17}$$

式中，d 为膜厚；M 为积分堆积量；ρ 为膜层金属的密度；A 为镀层面积。

微量天平有各种类型，如支点式、扭转丝式、石英式或螺旋弹簧式和磁悬式，这些天平的监测灵敏度范围为 1～10^{-2} μg。一台商业支点式天平很容易获得 0.1 μg 的灵敏度（相当于在 1 cm^2 面积上约 0.1 nm）厚的 Ag 薄膜。

微量天平的膜厚测量是建立在直接测定蒸镀在基片上的薄膜质量基础上的，所以要求它必须足够灵敏，机械上是刚性的，在较高温度下易于除气并有非周期阻尼。图 16.9-14 为 Gulbransen 型微量天平原理图，在中央支点 E 使用与梁垂直的结实的细扭转钨丝。在处于平衡状态的天平横梁的右端挂有基片，当基片上沉积的薄膜质量为 M_f 时，梁便发生微小的 θ 角倾斜。这时的平衡条件在取 $\tan\theta = \theta$ 时有

$$M_f gx = [wy_2 - (w_1 + w_2)\ y_1]\ \theta + \frac{\pi GD^4}{16L}\theta \tag{16.9-18}$$

等式右边第二项为扭转力矩；G、D、$2L$ 分别为钨丝的刚度、直径和长度。支点位于钨丝的中央，取 D 值较小时，第二项比第一项小很多，此时得到高灵敏度的（M/θ 值较小）重力敏感天平。有试验证明 $D = 30$ μm 的扭转丝，可能控制第二项的值为第一项的 1.6%。测定时，检验平衡梁倾斜的方法有：移动显微镜直读法、光杠杆法等。

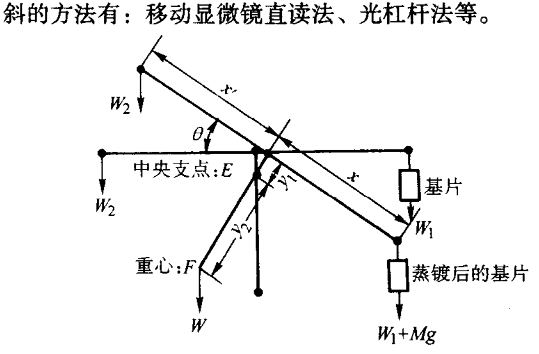


图 16.9-14 Gulbransen 型微量天平原理图

微量天平的优点有：灵敏度高；能测定沉积质量的绝对值；对基材的适应性广泛；适用于各种薄膜的厚度测量；能在蒸镀中跟踪质量变化，测量的厚度范围不限。而且由于系统差不多都是由石英材料制成的，可在高达 500℃ 的温度下除气，所以适于在超高真空下使用。

9.2 石英振子法

石英振子法测厚的基本原理利用是石英振子的固有频率随其质量的变化而发生变化的特性。当在石英振子上沉积的薄膜质量比石英振子质量小得多时，其固有振动频率的增加与薄膜厚度的增加成正比，据此即可进行膜厚度的测量。

在用 AT 切割的厚度为 t 的极薄的石英晶体表面上，施加垂直的交流电场时，就会产生在厚度方向传播的厚度剪切振动。并且相应于其频率常数有一固定振动频率。设厚度 t、密度为 ρ_q 时，石英振子的固有振动频率为 f_q。当石英振子表面沉积有厚度为 d、密度为 ρ_t 薄膜时，其变化后的振动频率为

$$f = f_q\left[1 - \left(\frac{\rho_t}{\rho_q t}\right)d\right] \tag{16.9-19}$$

这时，测定的灵敏度与振子的厚度和薄膜的密度有，测定值的精度与频率变化量 Δf（$\Delta f = f - fq$）的测定灵敏度有关。如果 Δf 的测定灵敏度为 1 Hz，$t = 1$ mm，$\rho_q = 10$ g/cm^3 时，膜厚测定值的精度为 0.16 nm。

根据石英振子法原理制成的薄膜测定装置称为石英薄膜测定仪。可广泛应用于各种镀膜的厚度测定和镀膜速率的监控，而且也能用于观测由离子轰击引起的清洗。同时也可以在超高真空中工作。其缺点是：Δf 与 Δm（质量的变化量）之间的线性关系，有一定的变化范围，超出线性关系范围时要对计算公式进行修正。另一缺点是，晶体的固有频率会随温度发生变化，在实际应用时应注意保持振子温度的稳定性。

10 涂覆厚度的其他检测方法

10.1 椭圆偏振法

椭圆偏振法又称为“椭圆偏光解析法”或简称“偏光解析法”等。这种方法是将样品反射的椭圆偏振光进行分析，由此了解样品的光学性质。如果样品是薄膜，其光学性质是膜的成分、折射率以及膜厚决定的，故利用这一基本关系可以对膜厚进行测定。

椭圆偏振法是一种精确的测量物性膜厚的方法。对于沉积在金属表面的超薄透明膜的测量，它是一种很好的检测方法，测量范围为 1 nm 到几个 mm，且测量精度也很高，可达 0.1%，常被应用于电子工业中。其不足之处是测量过程比较复杂，测量工作量较大。

10.2 微波法

微波测厚法是利用超高频电磁波传播到被测材料时，伴随着电磁波的通过，将会发生反射、衰减和散射，根据电磁波参数的变化与涂覆层厚度的函数关系进行涂覆层厚度测量的一种方法。

微波法可测量介电材料上介电涂覆层的厚度和介电材料上金属涂覆层的厚度，还可测量金属基体上介电涂覆层的厚度，该法在微电子工业上的应用具有很重要的意义。

10.3 电容法

当基体为铁磁材料，且其磁导率变化范围较大，用磁性法就不适宜测量涂覆层的厚度，同样当基体为导电材料，其电导率的变化范围也较大，且基体厚度很薄时（如铝箔），也不宜用涡流法来测量涂层厚度。在这种情况下，利用电容法来测量其非导电涂层厚度是很适宜的，测量厚度的范围正常为 100 μm 以内，最大可达 350 μm，测量误差一般为 ±5%，涂覆层越薄，测量灵敏度越高。

编写：王从曾（北京工业大学）



第 10 章　涂覆层与基体结合强度的检验

涂覆层与基体之间的结合强度是涂覆件的重要质量指标之一。涂覆层与基体的良好结合也是涂覆层能够充分发挥作用的最基本条件，如果涂覆层与基体之间的结合强度不能满足服役过程中的要求，则在实际应用中就容易产生脱落破坏，从而使涂覆层失去工作效用。因此，无论是工业生产中广泛应用的耐磨性涂覆层，腐蚀环境中应用的抗蚀涂覆层以及装饰性涂覆层，还是电子、信息产业领域内的电子电路、电子元器件上的功能性涂覆层，与基体之间有足够的结合强度是其经久耐用的重要保证。在表面工程质量的诸多检验项目中，如果涂覆层与基体的结合强度不合格，则无需进行其他性能的检验，可见涂覆层与基体之间的结合强度是至关重要的。

涂覆层与基体之间的结合强度也称为结合力、附着力或黏附力等，一般可以理解为使涂覆层与基体分开所需的力（应力）。根据 ASTM（D907－70）的定义，结合强度是两个表面依靠界面力保持界面上各处的键合强度已达到某种程度的一种度量。界面上的键合强度可能是范德华力、静电力或界面上分子（原子）之间的化学（冶金）键合力。从这个意义上讲，层－基结合强度的概念可以分为两种，即基础或基本粘附强度（Basic Adhesion BA）和实际粘附强度（Experimental or Practical Adhesion EA）。

所谓基础粘附强度是指两种物质完全接触时，其界面作用的结合强度。这种结合强度可根据相互结合的物质性质，可以来自层－基间的范德华力，也可以来自元素间的化学键合力等，按这种意义定义的结合强度是一种理想状态下的结合强度，亦可称为理论结合强度。实际黏附力是指利用各种方法实际测量所得到的，使涂覆层沿层－基界面区域分离所需的力（应力）或能量，可称为实际结合力或结合强度。由于受到测量方法、界面缺陷及涂覆层中的残余应力等的影响，通常 $BA > EA$，它们的具体定性关系可用下式描述

$$EA = BA - IS \pm MSM \qquad (16.10\text{-}1)$$

式中，IS 为涂覆层中的残留应力，MSM 为测量方法误差。由式（16.10-1）可知，由于对每一种测量技术的测量误差难以估计，因而理论结合强度一般不能确定。

使涂覆层与基体之间的结合强度达到最佳状态，是表面工程追求的重要目标之一。但是，影响层－基结合强度的因素是多种多样的，如基体与涂覆层材料的基本性质、涂覆工艺以及涂覆后的处理方法等。为了解这些因素的影响，必须用一定的测量方法求得结合强度的大小，与此同时也必须确定测量方法的可靠性。

按照涂覆层和基体结合的本质，层－基结合强度的测量可以用应力和能量两类基本方式进行。应力测量的方式，是指使涂覆层从基体上分离开单位面积所需要的力；能量测量的方式，是指使涂覆层从基体上分离所作的功。无论用哪一类方式进行测量，为保证测量结果的可靠性，都必须考虑以下几点：

1）生产破坏的位置　测量层－基结合强度，与普通的材料力学性能试验一样，通常要进行破坏性试验。在界面上发生的破坏，反映的是层－基实际结合强度，而发生在涂覆层或基体中的破坏，则不能代表层－基结合强度。

2）结合强度与检测方法的关系　对于同一种涂覆层与基体的结合强度，采用不同的检测方法可能会获得不同的测量结果。因为不同的检测方法对层－基的加载方式不同，正拉伸的结果获得的是抗拉强度，而剪切的结果获得的是抗剪强度，混合加载又可获得混合强度。因而一般说来，各种层－基结合强度的测量方法所获得的数据之间是不可换算的。

3）涂覆层中残余应力的影响　无论采用何种涂覆方法，涂覆层中或大或小总有残余应力存在，残余应力状态可能是比较简单的拉应力或压应力，也可能是更加复杂的应力状态。无论何种应力状态，都会在层－基界面上产生剪切应力。实际检测时，由于应力的迭加作用，检测结果将不能真实反映界面的实际结合强度。

综上所述，理想的结合强度检测方法应具有以下特点：

1）无损检测。

2）适用于复杂形状涂覆层的常规检测。

3）检测操作和检测结果的解释比较简单。

4）易实现标准化和自动化。

5）测量重复性好。

6）检测结果可定量化。

7）测结果直接关系到特殊应用中涂覆层的可靠性。

但是，迄今为止实际采用的众多检测方法中还没有一种能完全符合上述要求。实际上，由于涂覆层的性质、用途及制备方法的多样性，很难找到一种普遍适用的、可对不同类型的层－基结合强度进行测量，并获得可量化可比较的方法。而大多数方法是从实际出发，按照检测结果稳定、可靠，可指导实际生产，且便于实施等的基本原则提出并使用的。因而，涂覆层与基体结合强度的检测方法必然是五花八门，多种多样。按照目前针对不同涂层所采用的检测方法的特点，大致可以将它们划分为以下几类：

1）对涂覆层和基体直接加载的检测方法。

2）使用黏结剂的检测方法。

3）使涂层产生变形的检测方法。

4）使基体产生变形的检测方法。

5）其他检测方法。

1　对涂覆层和基体直接加载法

此类方法是将试验载荷直接作用在涂覆层与基体上，通过试验载荷的直接作用（包括拉伸、剪切）使涂覆层与基体从界面处分离，从而测量出层－基结合强度。下面是几个实际应用的例子。

图 16.10-1 所示，为测量电镀层结合强度所采用的机械剥离试验方法及其样品制备过程的示意图。

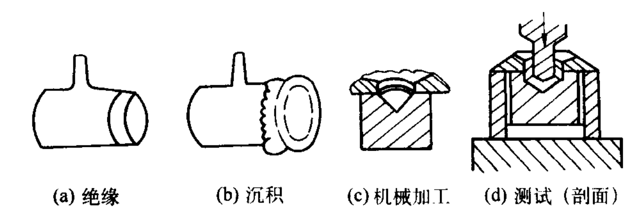


图 16.10-1　机械剥离试验法及其样品制作

它是将一根一定规格的棒状试样除一端面以外全部绝缘，然后在棒的端面进行电镀。要求镀层有一定的厚度，并让镀层横向发展到超出绝缘层之外，与试棒的外圆之间形成一定厚度的台阶，以便承载。镀好后将试样进行机械加工，镀层外圆加工成与棒端原始端面处于同一平面的凸台，



将棒端中心部分的镀层去掉并加工出一个可以插入压头的圆孔。试验时，将加工好的样品置于一个专门配置的圆筒型夹具上，在万能材料试验机上或专用压力机上，给压头加载，直至使镀层从试棒端部剥离。于是根据施加的载荷和镀层的面积就可以方便的计算出层 - 基结合强度（近似于抗拉强度）。

应注意的问题是，镀层应有足够的厚度，以免发生镀层沿试样外圆方向产生的剪切破坏。

图 16.10-2 所示，为检测热喷涂层与基体结合强度的拉拔试验示意图。方法是在板状坯料 *A* 的中心部位开孔，另制一与板状坯料材质相同，并与坯料中心孔之间为滑动配合的活塞杆 *B*，使活塞端面与坯料表面处于同一平面进行喷涂。然后从下面支撑坯料，垂直对活塞施加拉伸载荷，直至活塞端面与喷涂层分离，通过以活塞端部的面积去除涂层剥离时的载荷即可获得界面结合强度。

这种方法的问题是，即使活塞与坯料滑动配合精度很高，在两者的平面间也会形成桥状涂层而引起应力集中，并成为开裂的裂纹源，使实际断裂强度下降。因此，这种方法获得的测定值偏低。另外，当涂层较薄时，也会沿活塞外圆方向产生涂层的剪切破坏，使试验失败。

这种形状的试样，适用于模拟平面坯料的结合强度试验。

对于柱面涂覆层，可以采用图 16.10-3 所示的方法，在圆柱坯料 *A* 上开孔，以滑动配合的方式穿入活塞 *B*，并使活塞的端面曲率与圆柱坯料曲率形成同一曲面后进行涂覆。试验时，从下面支撑圆柱，向下抽拉活塞，使活塞与涂覆层分离。用活塞端面曲面面积去除抽出活塞所需载荷，即可获得结合强度。

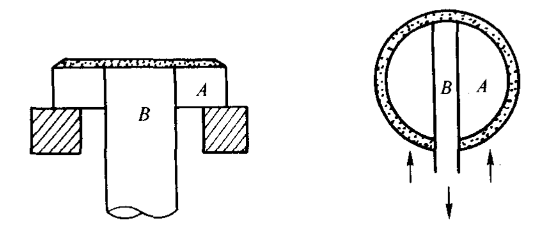


图 16.10-2　拉拔试验示意图(Ⅰ)　图 16.10-3　拉拔试验示意图(Ⅱ)

测定涂覆层与基体之间抗剪强度的方法很多，通常采用的方法是将试样做成圆柱形，在圆柱试样外表面中心部位制备涂层，并经机械加工成所要求的尺寸。将试样置于与其滑配合的圆筒状夹具中（如图 16.10-4 所示），在万能材料试验机上进行缓慢加载，直至涂覆层被剪切剥离。通过试样直径和涂覆层的宽度计算出受剪涂覆层的承载面积，再由此计算出涂层的剪切强度

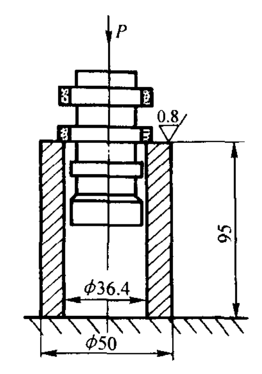


图 16.10-4　涂层剪切试验示意图

$$\tau = P/(\pi DL) \qquad (16.10\text{-}2)$$

式中，τ 为涂覆层的抗剪强度；P 为试验载荷；D 为试样未涂覆前的直径；L 为试样上涂覆层的宽度。

上述对试样和涂层的直接加载法，虽然具有方法简单、直观，获得的测量结果可定量表示，并且有明确的物理意义的特点。但这类方法基本上都属于模拟法，对于实际零件的涂层与基体结合强度检测，则不易实现。

2　使用黏结剂的检验方法

此类方法是用黏结剂把棒状、板状或带状夹具黏结在涂覆层的表面，通过对夹具加载使涂覆层从基体表面分离，从而求得其结合强度。使用黏结剂的检测方法有多种类型，如直接拉伸法、剪切法、拉导剥离法、扭矩法等。

2.1　直接拉伸试验法

这种方法是将杆件或夹具利用粘结剂垂直地粘贴于涂覆层表面，对涂覆层垂直地施加拉伸载荷，并以涂覆层剥离时所需的力（或应力），表示涂覆层与基体的结合强度。最简单方的法如图 16.10-5 所示。对圆柱形样品 A 的端面按技术要求进行涂覆后，用黏结剂与同一尺寸的圆柱形坯料 B 的端面黏结起来，进行拉伸试验，使涂覆层与基体分离。设涂覆层剥离时的力为 F，剥离的涂覆层面积为 S，即可求得层 - 基结合强度 $\sigma = F/S$（Pa 或 MPa）。

对于平板状样品可采用图 16.10-6 所示的方法进行检测。样品的制备如图 16.10-6a 所示，用黏结剂把下端加工平整并经喷砂处理的金属块 A 与样品 C 的涂覆层表面黏结，用割圆刀具围着金属试块进行凹切将涂覆层切掉，形成一凹槽，然后用图 b 中所示的夹具 B 在拉伸试验机上进行拉伸试验。用金属试块 A 的端面面积去除涂覆层剥离时的载荷，即可获得结合强度。

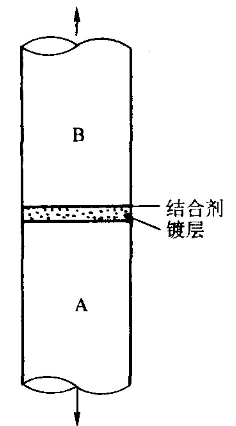


图 16.10-5　使用黏结剂的拉伸试验法

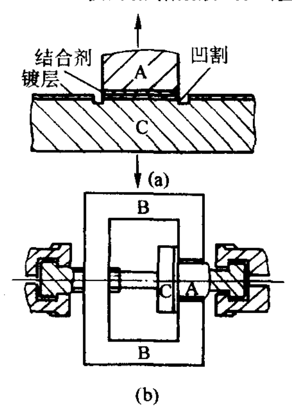


图 16.10-6　平板样品的拉伸检测法



利用上述方法进行结合强度的检测，简单直观，而且物理意义明确，但适用范围受黏结剂的自身强度和黏结强度所限，即黏结剂的自身强度和黏结强度必须大于层－基界面结合强度。作为黏结材料可用环氧树脂、聚酯树脂等。此外，在黏结样品时，应防止黏结剂从涂层渗透到样品表面，尤其对热喷涂涂层，其厚度应在0.25 mm以上。利用黏结剂的直接拉伸法的另一个值得注意的问题是，必须使黏结杆垂直于涂覆层表面，并严格沿黏结杆轴线加载，是获得可靠数据的关键。当加载偏离黏结杆轴线时，杆上产生横向作用力，涂层会在小于其实际结合强度的载荷下剥离。

为了克服直接拉伸法的这一缺点，人们提出各种解决方案，包括下面将要介绍的拉倒法和制作特殊的加载装置，以保证黏结杆与涂覆层表面垂直，并严格沿黏结杆剥离加载。

2.2　改进的直接拉伸检测法

这种方法又称为垂直牵引法或拉倒法。其具体方法如图16.10-7所示，将圆柱件或中间部分挖空的棱柱杆的底面粘结在涂覆层表面，在杆件的顶端施加一垂直于杆轴的力，使杆件倾斜。记录下涂覆层剥离时作用的最大拉倒载荷 F，再考虑到与涂层黏结的杆件形状，由下式即可求出层－基结合强度：

圆柱杆　$$f=\frac{4hF}{\pi R^3} \tag{16.10-3}$$

棱柱杆　$$f=\frac{6hF}{A^3} \tag{16.10-4}$$

式中，R 为圆柱杆半径，A 为棱柱杆边长，h 为杆高。

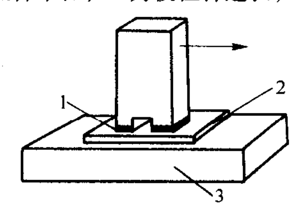


图16.10-7　垂直牵引法示意图

这种测量方法与直接拉伸法属同一类检测方法，可用于多种类型的涂覆层，实际应用范围也受到粘结剂强度的限制。主要应用于平整、坚硬基体上的低附着力涂层，不适于对在加载时容易产生变形的软基体上的涂覆层检测。这类方法所得的检测结果分散性较大，应进行多次测量，取测量的平均值或中间值。

2.3　抗剪强度检测法

这种方法是将一块金属板黏结在涂覆层表面，并在施加一定垂直载荷的条件下，切向牵拉金属板，使涂覆层与基体分离，如图16.10-8所示。由将涂覆层从基体上分离时所需的牵拉载荷除以黏结面积即可求得抗剪强度值。此法由于使用了黏结剂，因此也具有与直接拉伸法等相同的缺点。其应用范围虽然不及直接拉伸法广泛，但在摩擦学领域却有较多的应用，因为它能模拟涂覆层的实际应用条件。

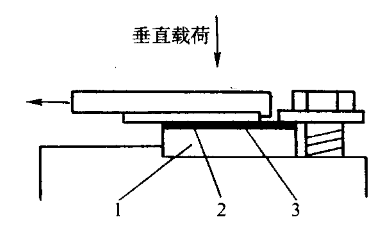
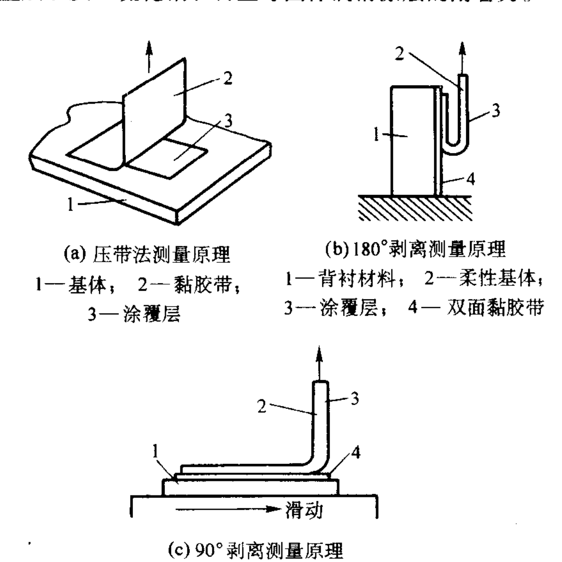


图16.10-8　抗剪强度测量法
1—基体；2—涂覆层；3—黏结剂

2.4　拉导剥离法

这种方法是将压带或黏结带等粘贴在涂覆层上，并以两种方式将涂覆层从基体上剥离下来。一是在涂覆层表面粘贴上某种类型的背衬材料，然后牵拉背衬或基体材料；二是直接牵拉涂覆层材料本身。

牵拉背衬材料法又称为压带法，是一种古老但却广泛应用的方法，如图16.10-9所示。具体方法是首先将压带式双面透明胶带等牢固地贴于涂覆层表面，然后以180°或90°的角度牵拉黏胶带剥离涂覆层。由涂覆层是否容易被黏胶带剥离以及被剥离的面积大小，可以定性评定涂覆层结合强度的大小。此法的优点是可以简单、迅速地进行大量检测，用于结合强度的预检测有较大的实用价值。其不足之处是只能对弱结合强度的涂覆层进行检测以及定性判断结合强度的高低。如果基体材料是很好的韧性材料（如磁带），被牵拉的部分也可以是基体材料本身。这种方法常用于检测涂料层、喷塑层以及二硫化钼、石墨等固体润滑涂层的附着力。



(a) 压带法测量原理
1—基体；2—黏胶带；3—涂覆层

(b) 180°剥离测量原理
1—背衬材料；2—柔性基体；3—涂覆层；4—双面黏胶带

(c) 90°剥离测量原理
1—背衬强度；2—柔性基体；3—涂覆层；4—双面黏胶带

图16.10-9　牵拉背衬材料法

牵拉薄膜材料法又称为剥落法，其方法是将附在基体上的涂覆层直接从其一端，或者用黏胶带贴于薄膜上后，从一端慢慢拉起，然后以某一个角度 θ 将薄膜从基体上剥离下来，如图16.10-10所示。图中的 θ 值通常为90°，而且测量时通常在相同角度 θ 下移动基体。若牵拉力为 F，测得的薄膜剥离能 U 与 F 的关系可由下式表示：

$$F=\frac{bU}{1-\sin\theta} \tag{16.10-5}$$

式中，b 为粘贴带宽，θ 为牵拉角。为减少测量误差，该方法要求薄膜被完全剥离。

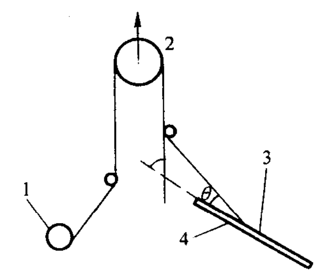


图16.10-10　剥落法检测原理图
1—同步电机；2—力传感器；3—涂层；4—基体



2.5 扭矩法

这种方法是将一直径大约为 10 cm 的短圆杆件的一端黏结于涂覆层表面，扭转杆件使涂覆层与基体分离，如图 16.10-11 所示。通过测量所需扭距 T，可求得涂覆层剥离时的平均剪切应力 τ：

$$\tau = \frac{3}{2\pi r^3}T \qquad (16.10\text{-}6)$$

式中，r 为杆件半径。

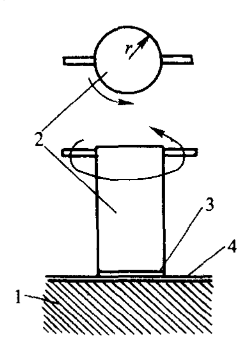


图 16.10-11 扭矩法示意图
1—基体；2—圆杆件；3—黏结剂；4—涂覆层

3 涂覆层局部变形法

这类方法是通过使涂覆层产生拉伸或压缩变形时，涂覆层与基体界面上产生的剪应力超过界面结合强度时涂覆层会剥离的原理，把剪应力的临界值作为界面的结合强度。这类方法包括：划痕法、压痕法、刮剥法以及动态拉伸法。

3.1 划痕法

划痕法是将一具有很小曲率半径（约为 200 nm）的圆锥形硬质材料（通常为金刚石）探针立于涂覆层表面，施加一定的法向载荷，并使探针沿表面进行刻划，通过划伤涂覆层来测量层 - 基界面结合强度，如图 16.10-12 所示。进行划痕法测量时，应逐步增加测量探针的法向载荷，并重复进行刻划动作，恰好能使涂覆层与基体发生剥离时的载荷作为层 - 基结合强度的度量，该载荷被称为使涂层剥离的临界载荷 L_c，常用的有如下几种方法。

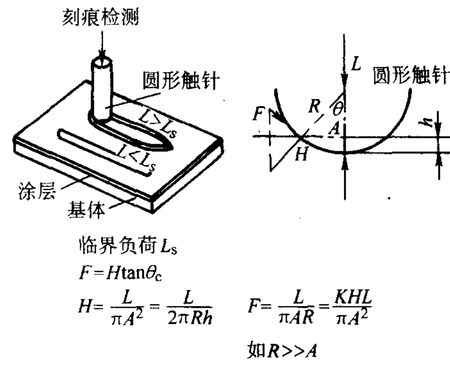


图 16.10-12 划痕法原理示意图

1）显微镜观察法 用光学或扫描电子显微镜对划痕进行观察，以出现涂覆层开裂或剥离时的最小负荷为临界负荷 L_c。这种方法早期主要应用于测量玻璃上蒸镀的金属膜与玻璃基片的附着力，后来扩展到测量其他基体的薄膜涂层。其缺点是检测过程烦琐，需要显微镜的配合，所得结果具有一定的主观性，不同的人使用不同的观察方法往往可能得出不同的结论。

2）声发射检测法 材料在外力作用下，将产生塑性变形、破裂等现象。这些过程发生时通常会出现能量的释放，产生声发射信号。在划痕试验过程中，涂覆层在探针的刻划作用下发生破裂或与基体剥离时都会发出声发射信号。在声发射检测方法中，划痕仪的施力杆或底座上安装有声发射传感器，当划痕试验过程中检测到声发射信号的急剧变化时，即认为涂覆层与基体间出现了剥离，与此相应的法向载荷即被确定为临界载荷，如图 16.10-13 所示。此法的优点是，利用材料变形与断裂过程中出现的突发性声发射现象检测涂覆层发生的剥离与否，可以减少载荷确定中的主观性，提高临界载荷的确定精度，而且确定临界载荷不需要借助其他观察方法。然而，由于声发射信号可能有多种来源，例如基体的变形以及涂覆层的破裂等也可以发出同样的声发射信号，容易造成测定时的误判。为避免误判发生，在采用声发射信号作为某一特定类型的层 - 基体系结合强度判断之前，通常需要与显微镜观察结果进行对比性检验，以确定声发射信号判断的正确与否。在韧性涂覆层变形及断裂过程中，材料的声发射信号减弱，难以探测，故声发射检测不适宜软质涂覆层的结合强度测量。

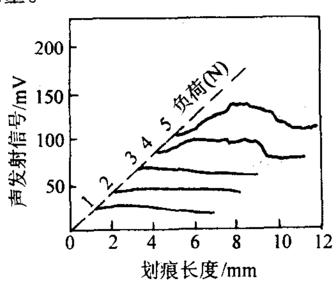


图 16.10-13 分段加载时的声

3）电子探针法 此法是利用电子探针对划痕沟槽进行微区成分分析，当测得的成分为基体的成分时，则表明该涂层已破裂，将基体暴露出来，因此可将该处的刻划载荷确定为临界载荷。这种方法的问题是，当沟槽底部出现基体成分时，只能说明基材的暴露，并不意味着涂覆层一定从基体上剥离下来。另外，此法要求试验条件复杂、困难大。

4）切向摩擦力法 在线性增加的载荷作用下进行划痕试验时，也可通过测量切向摩擦力的变化而确定临界载荷。当探针在涂覆层表面滑动时，随载荷增大，切向摩擦力类似声发射信号，当涂覆层发生剥离时，切向摩擦力将明显增大，利用这个特性可以确定相应的 L_c 值。

对于划痕检测法，人们试图通过力学分析的方法建立起一种探针载荷、涂覆层力学性能、仪器参数等因素与层 - 基结合强度关系的数学模型，已做了大量研究工作，取得了一些进展。Benjamin 和 Weaver 对划痕法做了许多试验，分析了刻划时涂覆层的剥离过程，采用全塑性压痕理论，提出了一个简单的物理模型。即金刚石探针在外加法向载荷 L 的作用下使基体材料发生变形，在探针进行刻划时，当基体的剪切分量 F_t 达到涂覆层与基体的结合强度时，涂覆层将被从基体上剥离下来，此时材料变形抗力 H 的剪切分量可由下式给出

$$F_t = \frac{KaH}{\sqrt{r^2 - a^2}} \qquad (16.10\text{-}7)$$

$$a = \frac{\sqrt{L_c}}{\sqrt{\pi H}} \qquad (16.10\text{-}8)$$

式中，r 为探针端头的曲率半径；a 为探针与涂覆层接触圆的半径；H 为基体变形抗力；K 为试验条件参数，一般为 0.2～1.0 的常数。

Bull 等人综合分析了弹塑性压入应力、残余应力以及切向摩擦应力对涂覆层的剥离作用，提出了临界载荷与界面结

合能之间的关系：

$$L_c = \frac{A_1}{\mu\nu}\left(\frac{2EW}{t}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{16.10-9}$$

式中，A_1 为划痕横截面积；μ 为摩擦因数；ν 为泊松比；E 为涂覆层弹性模量；W 为界面结合能；t 为涂覆层厚度。

但是，由于划痕法在实际测验中，影响因素极其复杂，如摩擦系数、划痕速度、基体力学性能、涂覆层力学性能、表面粗糙度等等。因而要想准确确定 L_C 与界面结合强度的关系还是相当困难的。

综上所述，划痕法应用于涂覆层与基体结合强度的检测还存在不少问题，测得的临界值也没有明显的物理意义。但是，划痕法却成为目前应用最广的涂覆层与基体结合强度的测量方法。综合起来，其优越性有以下几点：①可以很容易地制作出适用的测量装置；②测量面积小，对表面影响小，近似于无损检测；③适用范围广，可用于不同类型的涂覆层；④所测临界载荷与层－基结合强度有一定联系，可作为界面结合强度的定性描述。

鉴于上述划痕法所有存在的问题，迄今为止，已采用各种方法进行了某些改进，介绍如下：

1）切向力检测法　此法是在发现划痕过程中所受切向力与涂覆层破坏之间也存在一定的关系的情况下改进的。改进的划痕法对韧性涂覆层的测量原理如图 16.10-14 所示。在此法中，法向加载是通过涂覆层与基体对探针的倾斜运动而实现的。在划痕过程中，测量法向及切向的载荷 F_n 及 F_t。然后由 F_n-F_t 曲线的变化确定涂覆层剥离的临界载荷 L_c 值。此法的优点是：避免了声发射信号的多重来源对测量结果的影响。简化了测量装置的结构，既可用于脆性硬膜，也可用于韧性软膜。有些已商品化的划痕法薄膜附着力测量装置就应用了这一原理。

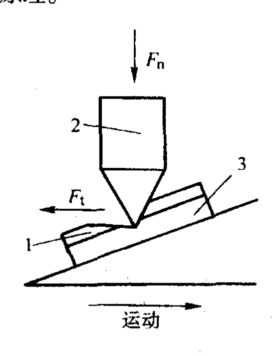


图 16.10-14　切向力检测

2）振针法　振针法是对探针加以周期性的振动，通过对探针运动摩擦力的动态观察，由涂覆层剥离时摩擦力的变化确定临界载荷的方法，其装置如图 16.10-15 所示。在振针法中，摩擦力与法向载荷之间的关系如图 16.10-16 所示。由图可见，涂覆层损伤的发生与摩擦力变化之间有着明确的对应关系，因而可以很容易地由测试曲线确定出涂覆层剥离时的临界载荷。与前面所述的声发射辅助划痕法相比，振针法由于检测部位的质量小，能够测出很微弱的信号，故而特别适于对 10～100 μm 厚度的薄膜进行测量。

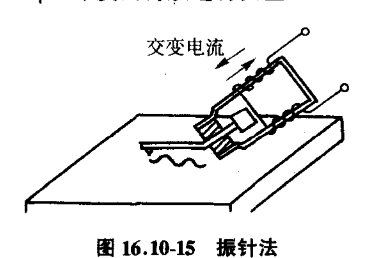


图 16.10-15　振针法

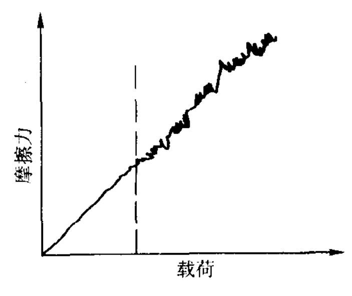


图 16.10-16　摩擦力与载荷之间的关系

3）临界附着破坏法　为避免确定将涂覆层从基体上剥离所需临界载荷时所遇到的困难，规定在 1 cm 长的划痕沟槽中的任一点上，若出现涂覆层剥离，就定义为临界附着破坏，并把此时作用于探针上的载荷定义为临界载荷。这种方法消除了划痕法确定临界载荷的不确定性，并能得到较为重复性的结果。

4）其他改进的划痕法　将划痕仪安装在扫描电镜内，利用扫描电镜对划痕的全过程进行动态观察。当观察到涂层出现剥离时，该作用于探针上的载荷即可被确定为涂覆层剥离的临界载荷。

摆锤式划痕法是由常规的摆锤冲击试验演变而来的。其测量方法与常规冲击试验类似，只是将冲击变为使用安装在摆锤上的测量针对涂层进行刻划。通过试验过程中测量针对涂层的划入、透膜等过程中的切向力或能量的突变来描述层－基结合强度。与准静态加载方式的大多数划痕试验不同，此法的特点在于它的加载方式是高速动态加载。此法可用于冲蚀、磨料及冲击磨损状态的涂覆层特性测量。

3.2　压痕法

压痕法就是将维氏或洛氏硬度计的压头，以一定载荷垂直压入涂覆层及基体中，当载荷较小时，涂覆层与基体一起变形，当载荷足够大时，由于涂覆层与基体变形的不协调性，就会在界面产生横向裂纹，然后用裂纹在界面上的传播阻力，或根据裂纹形态及特征，定性地判断涂覆层与基体结合强度的检测方法。

Jindal 等人认为，在均匀脆性体的断裂力学假设条件下，可利用系列压痕实验所测得的负荷与横向裂纹长度的关系（如图 16.10-17），确定出界面的断裂韧度 K_{Ic}

$$K_{Ic} = A\left[\frac{G_{Ii}E_c}{1-\nu_c^2}\right]^{\frac{1}{2}} \tag{16.10-10}$$

式中，E_c、ν_c 分别为涂覆层材料的弹性模量和泊松比；G_{Ii} 为裂纹驱动力。在图 16.10-17 中，曲线的斜率 $\tau=(AG)^{-1}$。

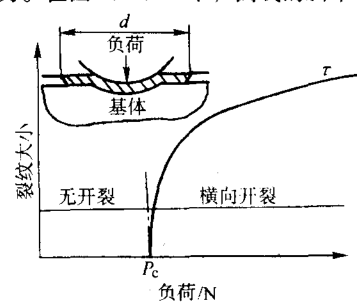


图 16.10-17　确定界面断裂韧度 K_{Ic}

压痕负荷的增大对压痕侧面裂纹的形态影响较大，随负荷的增大，压痕侧面裂纹的形成规律是：先出现同心圆裂纹然后向径向放射状裂纹发展。在压痕试验中，压痕侧面裂纹出现的最小负荷可称为临界负荷。但是，压痕侧面裂纹的形成受到涂覆层厚度、硬度、应力状态、基体材料及涂覆层与



基体的界面状态等多种因素的影响。直接用临界负荷值表示界面结合强度不太合理。因此，可以采用压痕负荷与径向裂纹长度关系曲线的斜率 K 来评价结合强度。实际测量时，将系列压痕实验的压痕负荷与径向裂纹长度作图，获得一条曲线（直线），如图 16.10-18 所示。直线斜率 K 越小，结合力越大。

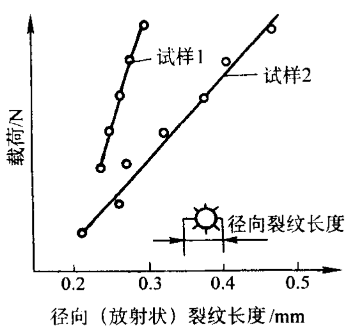


图 16.10-18 压痕负荷与径向裂纹长度的关系

压痕结合力检测的优点是使用普通的硬度计即可进行，适用于不同厚度与不同特性的涂覆层，与划痕法相比对基体硬度也不敏感。其突出缺点是只能进行定性测量。

3.3 刮剥法

刮剥法就是利用特制的工具沿涂覆层与基体的结合界面切入，使涂覆层从基体上剥离下来的方法，如图 16.10-19 所示。对于成功的剥离过程，就可以将剥离涂覆层时克服阻力所消耗的能量作为界面结合强度的直接度量。刮剥法具有以下特点：

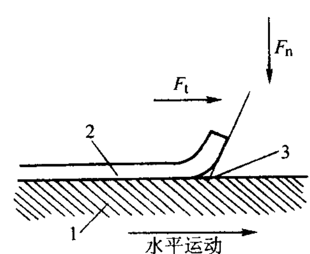


图 16.10-19 刮剥法检测原理图
1—基体；2—涂覆层；
3—刮剥刀具

1）要求特制样品 由于刮剥法实际上是一种“台阶”式测量方法，所以要求所有具有预留无涂覆区的样品，这一无涂覆区既是涂覆层与基体界面的定位基准，又是为结合强度测量提供数据的计算基准。

2）以有涂层区和无涂层区的刮剥抗力的差值 Δp 作为结合强度的度量，如图 16.10-20 所示。由于利用的是刮剥抗力之差或刮剥能量表征涂覆层与基体的结合强度，基体表面状态对刮剥测量结果的影响可以作为系统误差被消除。因此，刮剥法是一种对基体表面状态不敏感的测量方法。

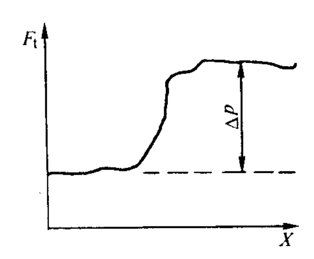


图 16.10-20 刮剥法的力－位移曲线

3）与刮剥刀具发生直接作用的是涂覆层与基体的界面，而不是涂覆层材料，因而可以用硬度比涂覆层材料小的刀具进行刮剥。例如，可对金刚石或类金刚石等超硬涂覆层进行刮剥，以测定其界面结合强度。

与刮剥法类似的还有附着能法。此种方法是在涂覆层表面粘上一层弹性薄膜材料，并由样品边缘连同涂覆层一起从基体上剥离少许，然后将一圆柱型楔插入涂覆层与基体之间。通过推动这一圆柱型楔使涂覆层从基体上剥离下来。测量推动圆柱型楔所需的力，并经换算可求得涂覆层的附着能。利用这种方法也可以得到意义明确的测量结果，但测量方法较复杂，适用范围有限。

3.4 动态拉伸法

这种方法通过制备微型的薄膜拉伸样品，在配有拉伸样品台的扫描电镜下，观察拉伸过程中膜层裂纹的萌生、扩展和膜层的剥落。以膜层剥离时所消耗的剪切应变能来表征涂覆层与基体的结合强度。这种方法的优点是可以对膜层的裂纹萌生、扩展和剥落过程实行动态观察，便于进行膜层剥离机理的研究。但此法制样复杂，检测设备昂贵，不能进行定量分析。

4 基片变形法

这类方法是通过使基片产生拉伸或压缩变形，涂覆层与基体界面上产生切应力，当试验切应力超过界面结合强度时涂覆层会剥离，把切应力的临界值作为界面的结合强度。这类方法包括：弯曲法、基片拉伸法等。

4.1 弯曲法

此类方法的其中之一，是采用特制的四点弯曲或三点弯曲样品进行弯曲试验，当涂覆层与基体材料的弹性和塑性性能有差异时，在弯曲过程中将会在结合界面处产生切应力，切应力达到或超过界面结合强度时涂覆层剥离，由涂覆层剥离时的载荷，计算出涂覆层剥离时的临界切应力，作为涂覆层与基体的结合强度。这种方法虽然简单易行，但由于测量参数与涂覆层剥离参数不同，以及裂纹根部应力集中和样品应力分布的复杂性，结合强度的正确表达难以实现。

另一种方法是，将涂覆后的板条状样品沿一直径等于样品厚度的轴，反复弯曲 180°直至涂覆层剥离，以涂覆层剥落所需的弯曲次数定性评定涂覆层的结合强度。这种方法的缺点是，不适于硬的基体材料，而且当涂覆层小于某一数值时难以使涂覆层简单剥落，或者基体在涂覆层剥落之前就发生断裂。

4.2 基体拉伸法

此法是将有涂覆层的样品在拉伸试验机上进行拉伸，待涂覆层出现垂直于拉伸方向的裂纹时，通过观察平行裂纹的间距以定性评定涂覆层的结合强度。

5 其他测量方法

5.1 冲击试验法

冲击试验是用锤击或落球对涂覆层表面进行反复冲击，使样品表面局部受到振动、变形、发热和疲劳等作用，使涂覆层从基体上剥落的方法。此法适合在使用过程中遭受冲击、振动的零件涂覆层结合强度定性评价。冲击试验的具体方法可有以下两种。

1）锤击试验法 将样品装在专用振动器中，使振动器中的扁平冲击锤以每分钟 500～1 000 次的频率，对样品表面的涂覆层进行连续冲击，经一定时间（次数）后，以涂覆层是否分层或剥落定性评定其结合强度。

2）落球试验法　将样品置于专门的试验机上，用一直径为5～50 mm的钢球，从一定高度及一定的倾斜角向样品表面反复冲击，经一定时间（次数）后，以涂覆层是否分层或剥落而定性评定其结合强度。

5.2　杯突试验法

杯突试验的基本原理类似于弯曲试验法，试验在杯突试验机上进行，试验条件是钢球直径20 mm，杯口直径27.5 mm，以10 mm/min的速度由样品背面将钢球向有涂覆层面方向压入，压入深度因基体和涂覆层不同而异，一般为7 mm。观察突出变形部分涂覆层的开裂情况，根据涂覆层裂纹情况及是否剥落定性评价涂覆层的结合强度。

5.3　热振试验法

热振试验法是将受检样品以一定的温度进行加热、骤冷，利用涂覆层与基体热膨胀系数的不同而发生的变形差异能否导致涂覆层剥落，来评定涂覆层结合强度是否合格的试验方法。此法适用于涂覆层与基体两者热膨胀系数有明显差别的情况。

5.4　超离心力法

这种方法是把铁磁体和制成转子形状的样品（表面有涂覆层，基体有铁磁性的圆板状、球状样品），借助于垂直方向放置的支撑线圈的磁场作用，悬浮在真空中，如图16.10-21所示。在一个以垂直方向为轴的旋转磁场作用下，转子以极高的速度旋转，使涂覆层受到离心力的作用。当转速达到某一临界值时，涂覆层剥落。测量涂覆层剥落时的转速n，可得出作用在涂覆层上的应力为

$$\sigma_h + \sigma_a r/t = (2\pi nr)^2 \rho/g \qquad (16.10\text{-}11)$$

式中，σ_h为圆周应力；σ_a为附着应力；r为转子半径；n为每秒转数，ρ为涂覆层密度；t为涂覆层厚度；g为重力加速度。可在涂覆层上开一垂直于转动轴的狭长切口，使$\sigma_h=0$。则上式可简化为

$$\sigma_a = (2\pi n)^2 r\rho t/g \qquad (16.10\text{-}12)$$

此法的测试设备比较昂贵，转速受样品的限制，要求涂覆层有一定的质量和厚度，所以通常只适用于结合强度较小的厚涂覆层。

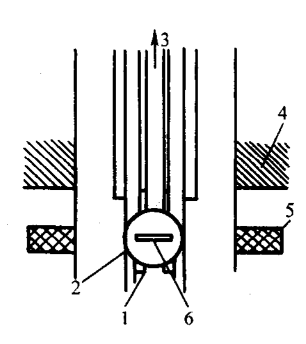


图16.10-21　超离心力法试验原理
1—拾取线圈；2—真空腔；3—真空泵；4—支撑；5—驱动线圈；6—悬浮马达

5.5　超声波法

超声波测量法的基本原理是被测样品在超声波的作用下产生超声振动，当涂覆层的动能超过其结合强度时将从基体上剥落下来，由涂覆层剥落时的能量可以推算出结合强度。此法具有方法简单、样品形状要求不严格等优点。但与超离心力法类似，涂覆层上作用力都很小，主要适用于较厚的、结合强度小的涂覆层。

5.6　冲击波法

这种方法是利用激光或电子束照射样品时所产生的压缩冲击波使涂覆层从基体上剥落下来的原理进行的。当激光束照射样品背面时，局部温度急剧升高而产生压缩波，压缩波传播至涂覆层一侧，并在基体表面反射形成膨胀波，从而在涂覆层与基体界面产生拉应力。有使涂覆层剥落所需要的临界功率，可以求得结合强度。

5.7　磨损法

磨损法又称落砂法，是使用一定粒度的硬质砂粒与表面形成某一角度（一般为45°）和以一定的用砂量，持续冲击涂覆层表面，使表面发生磨损，同时涂覆层结合强度低的部位就会发生剥落。而涂覆层的结合强度就可以表面状态的变化来进行评定。这种方法既可以测量涂覆层的结合强度，又可以测量其耐磨性，因而是一种综合评定涂覆层性能的方法，但不能实现定量化。

5.8　电磁力法

如果在绝缘基体上涂覆的导电性涂覆层中通以直流电I，并同时施加磁场B，则涂覆层将受到电磁力的作用。通过改变电流和磁场的方向使其与涂覆层垂直。当涂覆层所受的电磁力超过其结合强度时，就会从基体上剥落下来。测量此时涂覆层中通过的电流I和外加磁场B，就可以求得涂覆层的结合强度。实际应用中，由于涂覆层中输入的电流通常不能太大，因而这种方法常常需要施加很强的磁场。这种方法适用于结合强度不太高的场合，如用于集成电路金属布线与基片附着力的定量测量。

5.9　X射线法

X射线法是利用当涂覆层与基体界面结合不良时，涂覆层的X射线衍射衬度将发生变化的原理，根据X射线衍射衬度的变化定性地评价涂覆层的结合强度的。这种方法只适用于某些特殊场合，例如比较外延生长膜的附着力等。

关于涂覆层表面结合强度测量的详细规定可参见下述标准：

GB/T 13222－1991　金属热喷涂层剪切强度的测定。

GB/T 5270－1985　金属基体上金属覆盖层（电沉积和化学沉积层）附着强度试验方法。等效ISO 2819：1980。

QB/T 3821－1999　轻工产品金属镀层的结合强度测验方法。参照ISO 2819：1980。

编写：王从曾（北京工业大学）



第 11 章　涂覆层耐蚀性能的检测

涂覆层的耐腐蚀性是反映涂层保护基体金属和抵抗环境侵蚀能力的好坏，直接影响受涂制品使用寿命的重要指标。特别是对于防护性涂层及防护－装饰性涂层，对涂覆层的耐腐蚀性指标有其明确的要求，必须进行严格的检验。所以采用适当的方法测定被涂产品上涂层的耐腐蚀性是一项必不可少的工作。

即使装饰性涂覆层和耐磨性涂覆层也越来越多地要求具有耐腐蚀性。现已开发的许多防腐蚀技术都引入了一种新的涂覆层/基体行为的新型系统性能。要满足良好耐蚀性的主要要求，则涂覆层材料本身必须具有高度的耐腐蚀性，涂覆层应具有无孔隙结构和与基体或底层的良好附着性。当然，在选择适于一定应用的涂覆层/基体系统时，生产成本也起着重要作用或也是重要的考虑因素。

各种涂覆层产品的使用环境各异，影响涂覆层耐腐蚀性的因素极为复杂，如果将涂覆层产品在实际使用环境和工作条件下进行耐腐蚀性考察，虽能正确评估其实际的耐腐蚀性和使用寿命，但毕竟周期长，费时费力。因此，除了特定产品以外，一般希望采用一种周期短、简便而有效的方法来检验涂层的耐腐蚀性能。

目前检验涂层耐蚀性的测试方法，一般有以下几类。

1）使用环境试验　将受涂产品在实际使用环境的工作过程中，观察和评定涂层的耐蚀性。

2）大气暴露（即户内外暴晒）腐蚀试验　将受涂产品或试样放在大气暴露场（室内或室外）的试样架上，进行各种自然大气条件下的腐蚀试验，定期观察腐蚀过程的特征，测定腐蚀速度，从而评定涂层的耐蚀性。

3）人工加速和模拟腐蚀试验　采用人为方法，模拟某些腐蚀环境，对涂覆层产品进行快速腐蚀试验，以快速有效的方法鉴定涂层的耐腐蚀性能。

加速腐蚀试验和现场暴露试验不仅发展时间较长，而且已有国际标准、地区标准、先进工业国家标准，以及学会、协会或行业标准。采用这些方法试验，特别是暴晒试验已获得不少可贵的结果。

无论何种试验方法，一般情况下，腐蚀试样的形状和尺寸，JB/T 6074－1992 行业标准推荐两种形状的试样，其规格如下：

板状试样：$l \times b \times h$/cm：$5.00 \times 2.50 \times (0.20-0.30)$
$3.00 \times 1.50 \times (0.15-0.30)$

圆形试样：$\phi \times h$/cm：$3.80 \times (0.20-0.30)$
$3.00 \times (0.20-0.30)$

耐蚀性的评价依全面腐蚀或局部腐蚀类型不同，有不同的腐蚀试验方法，从而有不同的腐蚀速率或腐蚀程度的表示方法。

1）失重法表示腐蚀速率　通常讲的腐蚀速率是指对全面腐蚀或均匀腐蚀或近似均匀的腐蚀而言。最常使用重量损失试验方法（简称失重法），以单位面积试样上单位时间内腐蚀掉的重量表示，即

$$R_{失} = \frac{W_0 - W_1}{ST} \tag{16.11-1}$$

式中，$R_{失}$ 为失重法腐蚀速率，g/（$m^2 \cdot h$）；W_0 为腐蚀试验前试样质量，g；W_1 为腐蚀试验后并去除腐蚀产物后的试样质量，g；S 为试样表面积，m^2；T 为腐蚀试验时间，h。

工程上常用腐蚀深度 $R_{深}$（mm/a）表示失重法腐蚀程度，因为它比失重法腐蚀速率更直观更容易给人以容器或管道等腐蚀减薄程度的概念。由失重法腐蚀速率[g/($m^2 \cdot h$)]换算为失重法腐蚀深度（mm/a）的公式为

$$R_{深} = \frac{8.76}{D} R_{失} \tag{16.11-2}$$

式中，D 为试样的密度，g/cm^3。

用失重法衡量腐蚀程度时均需对试样进行清洗，无论何种清洗方法，都存在损伤基体金属的可能性，这就造成了腐蚀速率测定的误差。为了校正这一点，可用一个或几个已清洗和称重过的试样，用同样方法重新清洗和称重，经过修正的质量损失值按下式计算

$$\Delta W = (W_1 - W_2) - (W_2 - W_3) \tag{16.11-3}$$

式中，ΔW 为经过修正的质量损失值，g；W_1 为腐蚀试验前试样质量，g；W_2 为腐蚀试验后并去除腐蚀产物后的试样质量，g；W_3 为试样重新清洗后的质量，g。

平均腐蚀速率和经过修正后的腐蚀速率，也可根据下式计算：

$$r = \frac{K(W_1 - W_2)}{STD} \tag{16.11-4}$$

$$R = \frac{K(W_1 - 2W_2 + W_3)}{STD} \tag{16.11-5}$$

式中，r 为腐蚀速率；R 为修正后的腐蚀速率；K 为常数；W_1 为腐蚀试验前试样质量，g，精确到 0.001 g；W_2 为腐蚀试验后并去除腐蚀产物后的试样质量，g，精确到 0.001 g；W_3 为试样重新清洗后的质量，g，精确到 0.001 g；S 为试样表面积，cm^2，精确到 0.01 cm^2；T 为腐蚀试验时间，h，精确到 0.01 h；D 为试样的密度，g/cm^3。

W、S、T、D 采用上述单位时，腐蚀速率可用下列适当的 K 值以多种单位表示。

腐蚀速率单位	K 值
mm/a	8.76×10^4
μm/a	8.76×10^4
pm/s	2.78×10^6
g/($m^2 \cdot h$)	$1.00 \times 10^4 \times D$
mg/($dm^2 \cdot d$)	$2.40 \times 10^4 \times D$
μg/($m^2 \cdot s$)	$2.73 \times 10^4 \times D$

在以后三种单位计算腐蚀速率时，不需要查找材料密度 D 值，常数 K 的密度正好与腐蚀速率公式中的 D 值抵消。通过这些常数可对腐蚀速率的单位进行换算。为了将一种单位为 x 的腐蚀速率换算成另一种单位为 y 的腐蚀速率，可以乘以 K_y/K_x 进行换算。如

$$1\ \text{mm/a} = 1 \times \frac{2.78 \times 10^6}{8.76 \times 10^4}\ \text{pm/s}$$

当存在孔蚀时，由质量损失计算得出的腐蚀速率会出现误差，可选用相应孔蚀评定方法。

2）增重法表示腐蚀速率　对于那些不容易完全去除腐蚀产物的基体，可以使用腐蚀增重来表示腐蚀程度。增重腐蚀速率 W（g/($m^2 \cdot h$)）可由下式获得：

$$W = \frac{W_4 - W_0}{ST} \tag{16.11-6}$$

W_4 为腐蚀试验后带有全部腐蚀产物的试样质量，g。其余各项含义同式（16.11-1）。显然，此法要求完全保留腐蚀产物。

3）以腐蚀电流密度表示腐蚀速率　电化学腐蚀是原电池作用或电解作用，阳极溶解导致试样腐蚀。根据法拉第定律，阳极每溶解 1 mol 试样，通过的电量为 1 法拉第，即

96 500 C。若电流为 I，通电时间为 T，则通过的电量为 It。阳极所溶解的试样量应为：

$$\Delta W = \frac{AIT}{nF} \qquad (16.11\text{-}7)$$

式中，A 为试样的原子量；I 为通过的电流，A；T 为通电时间，s；n 为价数，即试样阳极反应方程式中的电子数；F 为法拉第常数，等于 96 500 C/mol 电子。

由此可求出腐蚀速率 R：

$$R = \frac{\Delta W}{ST} = \frac{A}{nF}\frac{I}{S} = \frac{A}{nF}i_{corr} \qquad (16.11\text{-}8)$$

式中，i_{corr}——腐蚀电流密度，等于 $\frac{I}{S}$。

此式表明腐蚀速率与腐蚀电流密度成正比。因此可用腐蚀电流密度表示电化学腐蚀速率。

若 i_{corr} 的单位取 $\mu A/cm^2$，密度单位取 g/cm^3，则：

$$R_{失} = 3.73 \times 10^{-4} \times \frac{A}{n}i_{corr}，g/（m^2 \cdot h） \qquad (16.11\text{-}9)$$

$$R_{深} = 3.73 \times 10^{-3} \times \frac{A}{nD}i_{corr}，mm/a \qquad (16.11\text{-}10)$$

若 i_{corr} 的单位取 A/cm^2，密度 D 单位仍取 g/cm^3，A/nD 的数值取 3.5 cm^2/mol（对于一些常用的工程金属材料 Fe，Al，Cu，Ni 等，A/nD 数值约为 3.29～5.32 cm^2/mol，则：

$$R_{深}（mm/a）= 1.1 i_{corr}，A/cm^2 \qquad (16.11\text{-}11)$$

可见，若工程金属材料的腐蚀电流密度的单位取 A/cm^2 时，其数值约与腐蚀深度的数值相等，这种粗略的关系便于记忆和应用。

4）腐蚀损伤的其他评定方法

① 表观。通过锈蚀、变色或氧化评定表观的变化。

② 力学性能。如果试样的横截面积（腐蚀试验前的测量值）因腐蚀而减少，则造成抗拉强度的降低。局部腐蚀（如开裂）也可造成抗拉强度和伸长率的降低。

③ 电性能。开裂和点蚀可引起表观电导率减少。

④ 金相检验。分离、剥离、开裂或晶间腐蚀可以通过制备截面的金相试样来评定。

实际中可根据腐蚀试验的方法，采用与之相应的评定方法。

1　盐雾试验法检测

盐雾试验（盐水喷雾试验）是检验涂层耐腐蚀性的人工加速腐蚀试验的主要方法之一。它模拟沿海环境大气条件对涂层进行快速腐蚀试验，主要是评定涂层质量，如孔隙率、厚度是否达到要求，涂层表面是否有缺陷，以及涂前处理或涂后处理的质量等。同时也用来比较不同涂层抗大气腐蚀的性能。根据试验所采用的溶液成分和条件的不同，盐雾试验又分为：中性盐雾试验（NSS）、醋酸盐雾试验（ASS）和铜盐加速醋酸盐雾试验（CASS）三种方法。相关的国家标准为 GB/T 10125－1997。

中性盐雾试验是一种规范的国际通用标准试验，按 ISO 3768 标准规定的方法进行。该方法规定了一种标准化的试验程序，从试样制备，处理方法，试验过程一直到结果评定均按规定进行。将试样或试件按规定要求进行试验前处理，包括表面清洗，试样封样等，并对尺寸，外观等作好记录。然后按一定的排布方法放置于标准试验箱中，盖好箱盖，启动机器，此时箱中喷头会将中性盐水溶液雾化并按一定的角度及流量定时喷出，使箱中充满盐雾，试验过程是以一定的试验时间为周期，根据要求经过若干周期的试验，试验后对试样进行处理，评级。

1.1　中性盐雾试验（NSS）

（1）方法原理

盐雾试验是模拟沿海大气环境中，温暖的海面向寒冷的空气蒸发和海浪冲击下泼向空间的含氯子微小液滴，形成细雾状介质对金属的腐蚀条件，采用一定含量的氯化钠溶液，在加压下以细雾状喷射，由于雾粒均匀地落在试样表面，并不断维持液膜更新，因而对涂层的腐蚀符合大气腐蚀基本原理，实现测定涂层的加速腐蚀作用。

盐雾试验毕竟不能完善地模拟大气条件对金属的腐蚀，加之影响腐蚀的因素较多，造成测试条件不易控制，往往重现性较差，所以只能作为同一类型涂层在该条件下相对耐蚀性的比较。实践表明，它对阳极性涂层（如钢铁基体上的锌层和镉层等）耐蚀性效果较好，而对阴极性涂层，则只能揭示涂层的孔隙和缺陷程度，间接地反映涂层的抗腐蚀能力。

（2）测试设备概况

盐雾试验的测试设备，有盐雾箱和盐雾室两类。

1）测试设备及其要求　盐雾箱适用于小尺寸试样，盐雾室适用于大型工件或特殊的试件。目前普遍采用各类盐雾箱进行试验。

盐雾箱的内部结构，如图 16.11-1、图 16.11-2 所示。无论是盐雾箱或盐雾室，其设备必须符合下列基本要求。

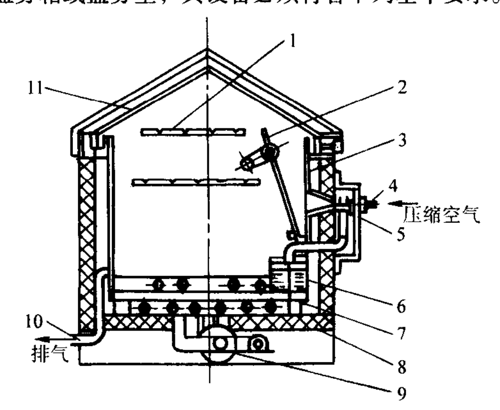


图 16.11-1　盐雾箱剖视图

1—试样架；2—内套；3—档板；4—压缩空气喷嘴；5—盐水喷嘴；6—盐水箱；7—内套加热器；8—夹套加热器；9—夹套风机；10—排气管；11—箱盖

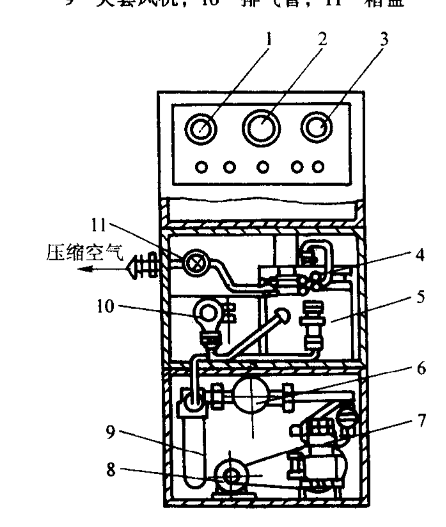


图 16.11-2　控制箱剖视图

1—压力表；2—电压表；3—时间继电器；4—电磁阀；5—空气润湿器；6—贮气罐；7—空气压缩机；8—电机；9—空气过滤器；10—压力继电器；11—调压阀

① 设备的内部结构均应用耐腐蚀和不影响盐雾试验的性能材料，包括箱体内衬、试样架以及接触试液的各种部件。箱体应有良好的保温措施。



② 在空气供给系统中，应设有空气除油、除尘装置及湿润空气的饱和塔，饱和塔中水的温度，根据所采用的压力和喷嘴类型决定，一般应高于试验温度，饱和塔中的水位应保持一定高度。

③ 箱内应设有档板等设施，防止盐雾直接喷到试样表面上，并可通过挡板角度调节降雾均匀度。

④ 箱盖或雾室顶部的凝聚盐水溶液不得滴在试样上，从设备四壁落下的液滴不得重新使用。

⑤ 喷雾时的温度、压力、盐水补给等均应有良好的控制，保证试验条件稳定。

⑥ 在符合上述要求下，设备的尺寸和构造不受限制。

2）设备的结构原理　整套设备由箱体、电气控制台、压缩机三部分组成，箱壳为夹层式，外壳内壁填以泡沫塑料以起保温作用。

夹层和工作室之间为加热风道，下部装有加热器，使工作室升温。箱盖和箱体结合采用水封式保证气密性良好。由空气压缩机产生的压缩空气，经过油水分离器和调压阀后进行空气净化，净化后的压缩空气再经预热后通过喷气管进入喷嘴。

盐水箱内的盐水，经盐水自动补给器进入盐水预热器，经预热后的盐水通过吸水管进入喷嘴，在压缩空气的作用下成为盐雾喷入工作室。在喷雾过程中，废气由排气管排出，作用后的盐水回收管进入回收箱排除，以保证箱内连续正常喷雾。

盐雾试验中的温度、压力等控制，均由电器控制箱控制。

（3）测试溶液成分

1）中性盐雾试验测试溶液

① 3%的氯化钠（NaCl）溶液。

② 5%的氯化钠（NaCl）溶液。

③ 20%的氯化钠（NaCl）溶液。

④ 人造海水溶液：氯化钠（NaCl）27 g/L，氯化镁（$MgCl$）6 g/L，氯化钙（CaCl）1 g/L，氯化钾（KCl）1 g/L。

各种溶液均用化学纯试剂和蒸馏水配制，并用化学纯的盐酸或氢氧化钠调整溶液 pH 至 7.0±0.2。

上述试液中，通常采用5%氯化钠溶液者为多。

2）醋酸盐雾试验测试溶液　5%NaCl 溶液。用冰醋酸调整 pH 为 3.2±0.1，配制测试溶液均用化学纯试剂及蒸馏水。

3）铜盐加速醋酸盐雾试验测试溶液　5%NaCl 溶液。每升 NaCl 溶液中加入 0.26±0.02 g $CuCl_2 \cdot H_2O$，用冰醋酸调整 pH 为 3.2±0.1，配制测试溶液均用化学纯试剂及蒸馏水。

（4）试验条件

1）温度（35±2）℃。

2）相对湿度大于 95%，达不到此要求时，可在箱底适当加水，以补充箱内空间水分。

3）降雾量　降雾量［1～2 mL/（h·80 cm^2）的测定方法：将四个集雾器（可用直径为 10 cm；截面积为 80 cm^2 的玻璃漏斗，通过塞子插入量筒或通过管子导出箱外集雾器中）放置在箱内不同部位，其中一个需靠近喷嘴。开动盐雾箱连续喷雾 8 h，计算 80 cm^2 的集雾器每小时平均降雾的毫升数。

4）雾粒直径　1～5 μm 的占 85%以上。雾粒直径的测定方法：取一块 20 cm×50 cm 的薄玻璃片，涂上一层均匀的凡士林或石蜡，用显微镜检查（玻璃片表面上不得有气泡、污物）后，将玻璃片放在玻璃培养皿中加盖，放置于箱内测试位置上，待连续喷雾 5 min 后，取掉培养皿加盖，让盐雾在玻璃片上沉降 30 s，再加上盖子，并取出箱外。取出玻璃片，在显微镜下（放大 300～1 000 倍）测出玻璃片上固定位置内雾粒的直径，并统计百分率。

5）喷嘴压力　0.8～1.4 kg/cm^2。

6）喷雾时间　按不同要求常用两种方法。每天连续喷 8 h，停喷 16 h，24 h 为一个周期。停喷时不加热，试样密封在箱内自然冷却。

（5）试样准备及进箱要求

1）取样要求按检验标准规定进行。

2）试样的数量按测试具体规定，一般情况下每批取 3 件。

3）试样进箱前必须进行预处理，除去表面油污、脏物。净化处理时一般可用 1:4 的二甲苯－酒精溶液擦试试样表面，但不应损伤涂层或表面钝化膜。

4）试样进箱时可垂直悬挂在箱内（必须用塑料丝吊挂）或以 15°～30°角放置于试样架上，试样表面应与盐雾在箱内流动主要方向平行。外形复杂的试样放置角度较难规定，但要求重复测试时放置一致。试样的间隔一般不小于 100 mm，试样上下层必须交叉放置。

5）试样在试验结束后，应小心地用冷水洗净表面盐沉积物，经干燥后作外观检查和评级。

（6）测试步骤和注意事项

1）试验箱应放置平稳，开箱后应用清水洗净工作室，并检查设备管路和电路是否符合要求。

2）所有加水部位都应按要求加水。

① 空气饱和器内应加入蒸馏水，水位至玻璃管上端的红线。

② 盐水预热器内应加水至上端红线，使容器内电加热管全部浸入水中，使用时应保证水位不低于下端红线，防止电加热管烧毁。

③ 箱体密封水槽内应加入自来水，保证密封良好。

④ 工作室底部应保持 10 mm 左右高度水位，以保证箱内湿度。

3）检查工作室内喷雾嘴，调节好防雾量大小。

4）按要求将准备好的试样放入工作室内试样架上。

5）空压机压力控制在 2～6 kg 范围，检查自控是否正常。

6）通过调压阀控制空气饱和器压力在 2 kg 左右。

7）工作室温度控制在 35℃，盐水预热温度控制在 35℃，空气饱和器温度控制在 60℃左右，检查温度自控是否正常。

8）进线电源用三相四线橡皮线，按接线板 0、1、2、3 位置接线。

9）盖好箱盖，检查水封是否密闭。

10）开启“自动”按钮，指示灯亮表示电源接通，同时电压表有指示。再把控温仪拨到“开”位置，白灯亮表示开始加温，到达控制温度后白灯灭，红灯亮。

11）喷雾前开温时，必须先开启压缩机，并打开盐水箱阀门，盐水经预热至规定温度后即可开始喷雾。

12）试验中如需观查，可开启“照明”开关，观查后即关闭。

13）试验结束后，应将饱和器内存气放尽，防止饱和器内水倒流。

14）试验停止 5 d 以上时，必须把溶液放尽，并把工作室和喷嘴等部件用水彻底清洗干净，保持内外清洁。

（7）盐雾试验腐蚀结果的评定

试验结果的评价标准，通常由被试材料或产品标准提出。一般试验仅需考虑以下几方面：

1）试验后的外观。

2）除去表面腐蚀产物后的外观。

3）腐蚀缺陷如点蚀、裂纹、气泡等的分布和数量，可按照 GB/T 6461－2002、GB/T 9798－1997 的附录 C（eqv ISO

1462：1973）所规定的方法进行评定。

4）开始出现腐蚀的时间。

5）质量变化。

6）显微镜观察。

7）力学性能变化。

另外，我国热带电工产品经盐雾试验后的腐蚀程度分为4级，一级为良好，二级为合格，三至四级为不合格。在每一级中，只要满足一项，就按该级评定。具体如表16.11-1所示。

表16.11-1　经盐雾试验后的腐蚀程度评定

级别	腐蚀程度
一级	1）色泽无变化或轻微变暗 2）涂层和基体金属均无腐蚀
二级	1）色泽明显变暗，涂层已出现连续的均匀或不均匀氧化膜 2）涂层腐蚀面积小于30% 3）基体金属无腐蚀
三级	1）涂层腐蚀面积在3%～15% 2）基体金属上腐蚀点不超过每平方米上1个点，且腐蚀点直径小于1 mm。若试样表面积小于1 dm^2，要求按1 dm^2 计
四级	1）涂层和基体金属的腐蚀程度超过三级 2）涂层腐蚀面积虽小于15%，但呈严重块状腐蚀

各种涂层和各类环境条件使用的产品零件，其盐雾试验的周期，评级方法和合格标准应在有关产品的技术条件中规定。目前国内各种涂层盐水喷雾试验的有关参考规定见表16.11-2。

1.2　铜盐加速醋酸盐雾试验（CASS）

该法是中性盐水喷雾试验的改进方法。由于它在氯化钠溶液中用醋酸酸化，并加入氯化铜提高对某些金属的腐蚀速率和效果，取得了钢铁基体上阴极性涂层腐蚀方式接近于实际环境的良好结果。CASS法与中性盐水喷雾相比，不仅腐蚀速度加快，而且重现性较好，所以正逐步取代中性盐水喷雾对阴极性涂层的耐蚀性检验。

该法适用于钢铁基体或锌合金铸件上阴极性涂层（铜、镍、铬涂层等）和铝或铝合金上阳极氧化膜的耐腐蚀性检验。

表16.11-2　国内盐雾试验参考标准①

基体材料	零件类别		镀层类别	后处理	使用条件	最小厚度/μm	盐雾试验周期效（喷8 h停16 h为1周期）为合格要求	
碳钢	一般结构零件		Cu→Ni－Cr	抛光	Ⅰ	24＋12＋0.3	4	主要表面无棕锈点
					Ⅱ	12＋12＋0.3	3	
					Ⅲ	6＋6＋0.3	2	
			Cu－Sn→Cr		Ⅰ	36＋0.3	4	
					Ⅱ	24＋0.3	3	
					Ⅲ	12＋0.8	2	
			Zn	钝化	Ⅰ	24	4	主要表面无白色或灰黑色腐蚀物
					Ⅱ	12	4	
					Ⅲ	6	4	
			Cd		Ⅰ	12	6	
					Ⅱ	9	6	
					Ⅲ	6	6	
	滚镀小零件		Zn	钝化	Ⅰ Ⅱ	12	4	主要表面无白色或灰黑色腐蚀物
					Ⅲ	6	4	
			Cd		Ⅰ Ⅱ	9	6	
					Ⅲ	6	6	
	紧固件	M≥16	Zn	钝化	Ⅰ Ⅱ Ⅲ	12	4	
		M8～M14				9	4	
		≤6				6	4	
		M≥16	Cd			12	6	
		M8～M14				9	6	
		≤6				6	6	
	弹性零件②		Zn	除氢钝化	Ⅰ Ⅱ	12	4	
					Ⅲ	6	4	
			Cd		Ⅰ Ⅱ	9	6	
					Ⅲ	6	6	
	灭弧栅片		Zn	钝化	Ⅰ Ⅱ	12	4	
			Cd			24	—	



续表 16.11-2

基体材料	零件类别	镀层类别	后处理	使用条件	最小厚度/μm	盐雾试验周期效（喷 8 h 停 16 h 为 1 周期）为合格要求	
铜或铜合金	一般结构件	Ni→Cr	抛光	Ⅰ Ⅱ Ⅲ	9+0.3 6+0.3	6 3	主要表面无绿色腐蚀物，主要表面无灰色或浅绿色腐蚀物
		Ni 或高 Sn 青 Cu		Ⅰ Ⅱ Ⅲ	9 6		
	紧固件	Ni 或高 Sn 青 Cu		Ⅰ Ⅱ Ⅲ	6	3	主要表面无绿色腐蚀物 主要表面无灰色或浅绿色腐蚀物
	弹性零件③	Ni		Ⅰ Ⅱ Ⅲ	6	3	
	电联接件	Sn		Ⅰ Ⅱ Ⅲ	9	4	主要表面无灰黑色腐蚀物
		Ag	抗暗处理	Ⅰ Ⅱ Ⅲ	6	2	主要表面无铜绿

① 5%的 NaCl 溶液。

② 细弹簧最好用不锈钢，不进行电镀。

③ 仪表用游丝、吊丝等可不处理。

1）测试设备　铜盐加速醋酸盐雾试验的测试设备与盐雾试验设备大致相同，只是对箱体耐高温性要求更高（50±℃）。目前除了专门用于 CASS 试验的设备外，也有与盐水喷雾试验通用的设备。

2）测试溶液成分　氯化钠（NaCl）50±5 g/L；氯化铜（$CuCl \cdot H_2O$）0.26±0.02 g/L，pH（用醋酸调整）3.2±0.1。

以上溶液均用化学纯试剂和蒸馏水配制，并经过滤除去固体杂质备用。

3）测试条件和方法　除测试温度为 50±1℃外，其他条件与盐水喷雾试验条件相同。具体测试方法参照中性盐水喷雾试验进行。

4）测试结果评定　测试结果的评定，除参照盐水喷雾试验方法外，还可按试样表面腐蚀率进行腐蚀等级评定，见表 16.11-3。

表 16.11-3　腐蚀等级评定与腐蚀率关系

腐蚀等级	腐蚀率$\left(\frac{n}{N}\times 100\%\right)$/%
10	0（无腐蚀点）
9	>0～0.25
8	>0.25～0.5
7	>0.5～1.0
6	>1.0～2.0
5	>2.0～4.0
4	>4.0～8.0
3	>8.0～16
2	>16～32
1	>32～64
不评级	>64

2　湿热试验

湿热试验是模拟受涂产品在温度和湿度恒定或经常交变而引起凝露的环境条件，对涂层进行人工加速腐蚀试验的方法。由于人为造成的洁净的高温、高湿条件，对涂层的腐蚀作用不很明显，所以一般不单独作为涂层质量检验项目，而只对产品组合件中，包括涂层和各种金属防护层的综合性能测定。

2.1　测试设备技术参数

湿热试验用湿热试验箱进行。

国产 DL－302 型调温调湿箱的主要参数如下：

额定功率	1.9 kW
电压	220 V（单相）
加热器功率	0.44～0.88 kW
加湿器功率	0.9 kW
鼓风机功率	0.04 kW
鼓风机旋转频率	2 800 r/min
调温范围	环境室温升 10～70℃
恒温波动度	±0.5℃
调湿范围	环境室温升 10℃时，95% 环境室温升 70℃时，50%～95%
恒湿波动度	±5%

2.2　测试方法

湿热试验的常用方法有两种。

1）恒温恒湿试验　在温度 40℃±2℃，相对湿度 95%以上。仿照产品经常处于高温、高湿条件下的试验。

2）交变温湿度试验

① 从 30℃升温到 40℃，相对湿度≥85%，时间 1.5～2 h。

② 高温高湿 40℃±2℃，相对湿度 95%，时间 14～14.5 h。

③ 降温从 40℃±2℃降为 30℃，相对湿度≥85%，时间 2～3 h。

④ 低温高湿 30℃±2℃，相对湿度 95%，时间 5～6 h。

仿照产品在高温、高湿交变环境中引起凝露条件下的测试。

2.3　试验结果评定

良好　色泽变暗，涂层和基体金属无腐蚀；

合格　涂层腐蚀面积不超过 1/3，但底金属除边缘有棱角外无腐蚀；

不合格　涂层腐蚀面积超过 1/3，或基体金属出现腐



蚀。

3 腐蚀膏试验

腐蚀膏试验（CORR）是测定涂层腐蚀性的另一种人工加速腐蚀试验的方法。此法模拟工业城市的污泥和雨水的腐蚀条件，对涂层进行快速腐蚀试验。具有重现性良好、测试简便、试验周期短等优点。腐蚀膏试验的腐蚀效果与大气腐蚀比较符合，据报道，腐蚀膏试验与工业大气符合率为93%，与海洋大气符合率为83%，与农村大气符合率为70%。除特殊情况外，规定腐蚀周期为24 h的腐蚀效果相当于城市大气一年的腐蚀，或相当于海洋大气8～10个月的腐蚀。因此此法近来正逐渐被国内外广泛采用。

该法适用于：钢铁、锌合金、铝合金基体上的装饰性阴极涂层（如：Cr、Ni－Cr、Cu－Ni－Cr等）的腐蚀性能测试。

3.1 方法原理

该试验采用由高岭土中加入铜、铁等腐蚀盐类配制成的腐蚀膏，涂覆在待测试样涂层表面，经自然干燥后放于相对湿度较高的潮湿箱（其规格和技术要求与湿热试验相同）中进行腐蚀试验，达到规定时间后，取出试样并适当清洗干燥后即可检查评定。

腐蚀膏中的主要腐蚀盐类及其腐蚀特性是：三价铁盐使涂层引起应力腐蚀；铜盐能使涂层产生点蚀、裂纹和剥落、碎裂等；氯化物的存在能加速涂层的腐蚀效果。

3.2 腐蚀膏的制备

（1）配方（各种成分均采用化学纯试剂）

硝酸铜 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 0.035 g；氯化铁 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 0.165 g；氯化铵 NH_4Cl 1g；高岭土 $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ 30 g；水 H_2O 50 g。

（2）配制方法

1）将2.5 g硝酸铜溶于水中，稀释至500 mL。

2）将2.5 g氯化铁溶于水中，稀释至500 mL（此溶液保存不超过14天）。

3）将50 g氯化铵溶于水中，稀释至500 mL。

4）取上述配制的硝酸铜溶涂7 mL、氯化铁溶液33 mL、及氯化铵溶液10 mL，混合均匀后，加入高岭土30 g，用玻璃棒搅拌2 min后即成试验用的膏状物。

以上溶液均用蒸馏水配制。腐蚀膏应在试验时现配现用。按上述配制一次的腐蚀膏可供涂覆3 m^2 的试样表面。

3.3 试验方法

1）用二甲苯－酒精溶剂擦去被测试样表面油污和脏物，但不应损坏涂层或产生保护膜层。

2）用清洁毛刷蘸取腐蚀膏在试样表面上作圆形运动式涂覆，待试样表面涂满腐蚀膏后，再用毛刷沿一个方向轻轻刷匀整平，并使其厚度约为0.05～0.1 mm，在室温和干燥空气中放置1 h。

3）1 h后将试样移到恒温、恒湿试验箱内进行腐蚀，腐蚀试验条件控制温度为38℃±1℃，相对湿度为94±5%，并无凝露产生，24 h为1周期。

4）试验周期及循环次数按产品技术条件规定。若需试验两周期以上时，则第一周期结束后，用水和海棉洗净试样表面的膏剂，再用同样方法涂膏及腐蚀，如此反复进行直至结束。

3.4 试验结果评定

1）钢铁制件上的涂层，当试样干燥后，直接检查泥膏中出现的锈点大小和数目。如需检查外观损坏情况，可将泥膏用清水和海棉洗净，干燥后检查涂层外观光泽和开裂程度。

2）锌合金或铝合金基体上的涂层，用清水及海棉清洗干净泥膏，经干燥后检查涂层外观光泽变化、开裂程度和基体金属腐蚀斑点等。

3）根据涂层腐蚀程度进行评定：

良好　涂层无变化或无明显变化。

合格　涂层光泽微暗，表面仅出现分散而细小的锈点、斑迹、及细裂纹。

不合格　涂层暗淡，表面有严重锈蚀、裂纹和涂层脱落者。

可按GB/T 6461－2002　规定的方法进行评定。

腐蚀膏试验后结果评定也可根据涂层表面腐蚀率的大小，具体评定方法与铜盐加速醋酸盐雾试验（CASS）法腐蚀结果评定相同。

4 二氧化硫工业气体腐蚀试验

城市或工业大气环境下的主要腐蚀是由于产业部门向大气中排放二氧化硫造成的，所以模拟 SO_2 的腐蚀试验是一种常用和标准化的试验；它是模拟工业城市中气体污染环境条件，对涂层进行人工加速腐蚀的一种试验方法。它采用一定含量的二氧化硫气体，在一定温度和相对湿度下对涂层进行腐蚀。其测试结果与涂层在工业性大气环境中的实际腐蚀极其接近，同时也与CASS法及腐蚀膏法试验的结果大致相同。本方法适用于：钢铁基体上Cu－Ni－Cr镀层或Cu－Sn合金Cr镀层的耐腐蚀性试验。也可以用来测定Cu－Sn合金Cr镀层的裂纹、Zn－Cu合金镀层的泛点，以及铜或黄铜基体上镀铬层的鼓泡、起壳等缺陷。

4.1 方法原理

以一定含量的二氧化硫气体，在一定温度和相对湿度下对涂层作腐蚀试验，经一定时间后检查并评定涂层的腐蚀程度。

4.2 测试设备

有各种专用的二氧化硫气体腐蚀试验箱，如图16.11-3所示。

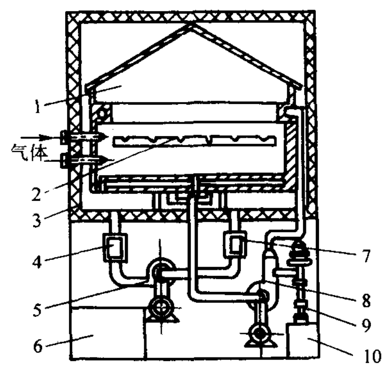


图16.11-3　二氧化硫气体腐蚀试验箱

1—内套；2—样品架；3—夹套；4—夹套电热器；5—夹套风机；6—冷冻系统；7—夹套冷冻器；8—主循环风机；9—蒸汽阀门；10—蒸汽发生器

4.3 测试条件

1）二氧化硫浓度0.1%（体积分数）。

2）温度35～50℃。

3）相对湿度95%～100%。



4）测试周期 8 小时内保持恒温、恒湿状态，16 h 内把箱盖打开，在室温下放置。以 24 h 为一个周期。

4.4 试验方法

1）取样按产品技术要求进行。

2）被测涂层表面用二甲苯 - 酒精溶液等除去油污和脏物，但应防止损伤涂层。

3）清洁的试样用塑料丝串扎，悬挂在玻璃棒上，放入试验箱内。试样与试样之间、试样与箱壁的间距均应为 2～4 cm。

4）密闭箱盖，在规定温度和相对湿度下通入规定含量的二氧化硫气体，并在整个测试过程中保持含量恒定。

5）测试结束后，从箱内取出试样不可用任何方法擦干，而应自然吹干或人工吹风至干燥，然后检查涂层的腐蚀程度，并进行评定。

4.5 试验结果评定

对试样腐蚀状况的检查方法及评定，可参照 CASS 法或腐蚀膏法的检查和评定方法进行。腐蚀缺陷的数量和分布，如针孔、裂纹、鼓泡等。按 GB/T 6461－2002 所规定的方法评定。

4.6 二氧化硫气体的制备和分析

测试用 SO_2 气体、除直接购得钢瓶装 SO_2 气体外，一般采用以下方法制备。

1）用亚硫酸钠和硫酸反应制备

$$Na_2SO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow SO_2 + Na_2SO_4 + H_2O$$

试验时在箱内先放置一烧杯，杯内加入一定量的亚硫酸钠，然后密闭箱盖并开始升温。当温度接近测试温度时（约相差 3℃时），即从箱外的分液漏斗中滴加所需硫酸，使之产生二氧化硫气体。

上述反应中所需亚硫酸钠和硫酸的投料量可按下式计算：

$$pV = nRT = \left(\frac{W_{SO_2}}{M_{SO_2}}\right)RT \qquad (16.11\text{-}12)$$

$$W_{SO_2} = \frac{pVM_{SO_2}}{RT} \qquad (16.11\text{-}13)$$

式中，p 为试验箱内气压（假定为 10^5 Pa）；V 为 SO_2 的体积，L（箱内体积乘 SO_2 体积分数）；W_{SO_2} 为 SO_2 的质量，g；M_{SO_2} 为 SO_2 的摩尔质量，g/mol；R 为 0.082（摩尔气体常数）；T 为热力学温度（273 + 试验控制温度）。

根据二氧化硫计重量，再从反应式计算所需亚硫酸钠的重量。

2）用亚硫酸分解反应制备

$$H_2SO_3 \longrightarrow SO_2\uparrow + H_2O$$

试验时先把 1 体积亚硫酸（含 SO_2：不少于 5%～6%）溶于 100 体积蒸馏水中配成试液，然后通过试验箱外分液漏斗导入箱内烧杯中，滴加试液数量应根据试验箱体积和所需 SO_2 含量来确定（计算方法同上）。

3）二氧化硫气体分析方法　为了控制试验中的 SO_2 含量，可用化学分析法进行。根据碘量法原理，二氧化硫被碘氧化成硫酸，剩余的碘用硫代硫酸钠标准液滴定 SO_2，分析装置如图 16.11-4 所示。

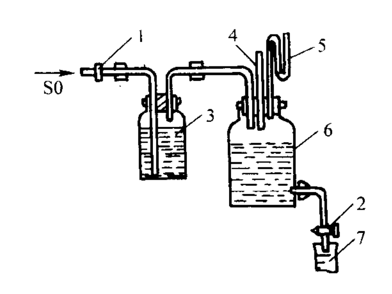


图 16.11-4　二氧化硫分析装置

1—三通活塞；2—旋塞；3—吸气瓶；4—温度计；5—压力计；6—抽气瓶；7—量筒

分析时在吸气瓶中加入 300 mL 蒸馏水和 5 mL 淀粉指示剂溶液，并加入数滴碘溶液直至呈淡蓝色，然后从滴定管中滴入共 10 mL 的 0.1 mol/L 标准浓度碘溶液，将吸气瓶玻璃管一端用橡皮管与试验箱相连接（导入吸气瓶溶液中），另一端用橡皮管与抽气瓶相连接。操作时先关闭与试验箱相通的活塞，打开贮满水的抽气瓶出口活塞，此时有少量水漏出。若装置不漏气，水则不会继续流出。然后在抽气瓶出水处放一量筒，缓慢打开与试验箱连通的活塞，使 SO_2 通入吸气瓶中，保持气体通入速度，并不断摇动吸气瓶，直至吸气瓶内溶液蓝色消失即终止导气。记录抽气瓶流出水的体积与抽气瓶中的负压、温度和当时的大气压力。这时从抽气瓶中流出水的体积即 SO_2 气体的体积。计算气体中 SO_2 含量（%）。

$$SO_2 = \frac{10 \times 1.095 \times 100}{V_0 + 10 \times 1.095} \qquad (16.11\text{-}14)$$

式中，1.095 为与 1 mL 的 0.1 mol/L 碘溶液相当的 SO_2 mL 数；10 为所用 0.1 mol/L 碘溶液 mL 数；V_0 为通入抽气瓶气体换算成标准状态下的气体 mL 数。

$$V_0 = \frac{pV \times (273 + t_0)}{p_0 \times (273 + t)} \qquad (16.11\text{-}15)$$

式中，p 为大气压（1×10^5 Pa）；V 为从抽气瓶流出水的 mL 数；p_0 为 1 个大气压加抽气瓶内负压 Pa；t_0 为抽气瓶内温度，℃；t 为空气温度，℃。

5 周期浸润腐蚀试验

周期浸润腐蚀试验（简称周浸试验）是模拟半工业海洋性大气对涂层进行人工快速腐蚀的试验方法。它适用于镀锌层、镀镉层、装饰铬层以及铝合金阳极氧化膜等的耐腐蚀性试验方法。其结果在加速性、模拟性和重显性等方面，均优于中性盐雾试验。

5.1 测试设备

周浸试验用的测试设备，常采用 FL—65 型轮式周浸试验机。

5.2 测试溶液和补给溶液

周浸试验常用的试验液和补给液试验条件见表 16.11-4。

表 16.11-4　周浸试验常用的试验液和补给液试验条件

项　目	试验溶液		补给溶液	
	A	B	A	B
氯化钠（NaCl）	5.0±0.5	5.0±0.5	1	1
过硫酸钠（$Na_2S_2O_8$）	0.25±0.05	0.8±0.05	0.22	0.6

续表 16.11-4

项　　目	试　验　溶　液			补　给　溶　液		
	A		*B*	*A*		*B*
硫酸铵［$(NH)_2SO_4$］	0.02		0.05	—		—
pH 值	4.8～5.0	5.0～5.2	3.6～4.0	3～5	6～8	6～8
适用范围	锌、镉镀层	装饰铬层	铝合金阳极氧化膜层	锌镉镀层	装饰铬层	铝合金阳极氧化膜层
试验条件	指示温度 45℃±1℃（平衡时溶液的温度为 42℃±2℃） 指示相对湿度（75±5）% 浸润周期 15 min（试样浸入溶液时间 1.5 min）					

注：1. 除过硫酸钠为分析纯外，其余化学试剂均为化学纯，并用蒸馏水配制。
2. 溶液的 pH 值用醋酸或冰醋酸调整。
3. 液面高度和溶液浓度由周浸试验机补给系统自动保持与补偿。

5.3　试样

试样规格一般为 60 mm×40 mm 或 100 mm×50 mm 两种，有时也可直接用涂件进行周浸试验。

5.4　试验周期

周浸试验的周期及评定条件见表 16.11-5。

表 16.11-5　周浸试验的周期及评定条件

项　　目	被测防护层	镀层厚度/μm	周浸试验延续时间/h	耐蚀性质量等级	表现腐蚀等级
钢铁	锌镀层的钝化膜	>5	22	优质	镀层腐蚀等级低于三级
			5	合格	
	经钝化的锌镀层	8～12	120	优质	基体腐蚀等级低于三级
			60	合格	
	镉镀层的钝化膜	>5	22	优质	镀层腐蚀等级低于三级
			5	合格	
	经钝化的镉镀层	8～12	120	优质	基体腐蚀等级低于三级
			60	合格	
铝及铝合金	装饰铬镀层	Cu12～18 Ni8～12 Cr0.5～2	32	优质	基体腐蚀等级低于二级
			4	合格	
	硫酸阳极氧化膜层（重铬酸盐封闭）		96	优质	腐蚀等级低于二级
			48	合格	
	硫酸阳极氧化膜层（热水封闭）		64	优质	腐蚀等级低于二级
			24	合格	

注：锌镀层、镀层钝化后应放 24 h（但不超过一个月），再进行周浸试验。

5.5　试验结果的检查与评定

经过周浸试验的试样，一般根据镀层表面腐蚀面积大小，按百分率分为 8 个等级。腐蚀破坏百分率是按试样表面腐蚀斑点的大小、数量，对照标准图评出其密度和大小，然后通过计算或查表得出评定结果的腐蚀等级。

6　大气暴露腐蚀试验法检测

大气暴露试验是在天然大气条件下，对各种经电镀或其他表面处理的试样在试样架上（室外或室内）进行实际的腐蚀试验，通过定期观察及测定其腐蚀过程特征和腐蚀速度确定其防护寿命。大气暴露试验是正确判断涂层或其他保护层耐蚀性能的一个重要方法，其评定结果通常作为制定涂层厚度标准的依据。

6.1　大气条件分类

一般按暴露场地所处地区的环境条件，将大气条件分为四类（包括室内和室外）。

1) 工业性大气　暴露场在工厂集中的工业区内，具有被工业性介质（如 SO_2、H_2S、NH_3、供煤灰等）污染较严重的大气条件。

2) 海洋性大气　暴露场在靠近海边 200 m 以内，容易受到海洋性盐雾污染的大气条件。

3) 农村大气　暴露场在远离城市的乡村，空气洁净，基本上没有受工业性介质或海洋性盐雾污染的大气条件。

4) 城郊大气　暴露场在城市边沿地区，有较轻微地被工业性介质污染的大气条件。



6.2　暴露方式

根据产品测试目的和要求，试样大气暴露的方式可以采用以下几种方式暴露。

1）敞开暴露　敞开暴露的试样直接放在室外的框架上。框架采用能够经受腐蚀的材料制成，试样在框架上面向南方。框架附近的置物高度不应大于 0.2 m。

2）遮挡暴露　遮挡暴露的试样的高度不小于 3 m 的遮挡棚内放置。遮挡棚呈伞形棚顶，严格防止雨水渗漏，且能完全或部分遮蔽阳光直接照射在试样上。

3）封闭暴露　封闭暴露的试样置于百叶箱内，百叶箱要求防止大气沉降、阳光辐射和强风直吹，但应与来自箱外的空气保持流通。箱顶不允许渗漏，且有适当倾斜，有檐和雨水沟槽。百叶箱四周做成活动式，保证用内外大气交换，但雨、雪不会进入箱内。百叶箱尺寸根据试样大小和数量而定，置于试验场的空地上，两百叶箱的间距应大于百叶箱高度的两倍。

6.3　大气暴露场的选择和要求

大气暴露场按各类不同的大气条件，分为室外大气暴露场和室内大气暴露场两种，在选址时均有严格的要求，否则会影响评定结果。

（1）室外大气暴露场的选择和要求

1）暴露场应设在完全敞开的地方，能充分受到大气（空气、日光、雨、露、雾、霜、雪等）的侵袭。周围的建筑物、树木和试样架应有一定间隔距离，保证周围建筑物和树木等的阴影在任何时刻不会投射到被测试样上。

2）除工业大气暴露场外，其他的大气暴露场附近不允许有烟囱、通风口，以及产生大量 CO_2、SO_2 等气体和煤灰等污染源的建筑物。如果不能符合这些规定，应在试验记录卡上加以注明。

3）放置试样的金属架应涂防锈漆（环氧铁红底漆两层，气干醇酸铝粉漆两层），架子应离地面高度 0.8 ~ 1.0m，架面与水平方向成 45°角，并面向南方。试样架的骨架和面架尺寸如图 16.11-5。搁置试样用磁绝缘子，磁绝缘子规格如图 16.11-6 所示。

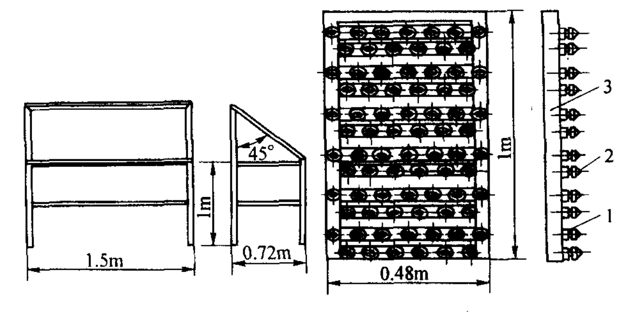


图 16.11-5　试样架的骨架和面架尺寸

1—磁绝缘子；2—螺钉；

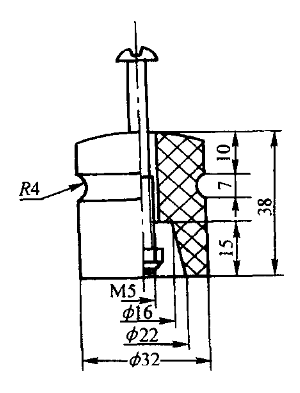
3—30 mm × 30 mm × 4 mm 角钢焊接框

4）设置在沿海地区的暴露场。为了防止台风吹倒试样架，对试样和试样架应采取有效的固定装置。

5）大气暴露过程中，应根据暴露大气的类型，定期分析相应的大气中的有害介质。

6）试样在大气暴露时，应收集或测定暴露场的各种气象资料。供作试验结果的分析依据。具体是：地区累年界限温度，湿度出现频率统计表；月、日最高、最低、平均温度和相对湿度；雨量及雨日数、晴数、露日数、雾日数和日照数。

（2）室内试样暴露场的选择和要求



6.11-6　搁置试样的磁磁绝缘子

1）通风良好的条件　温度、湿度条件和室外阴、晴天相接近但要保证室内每件试样均不受日晒、雨淋。这种暴露场的房屋结构应仿照放置气象仪器的百叶箱的形式和原理，即两边墙壁上多开百叶窗。同时，它的位置应与室外暴露场相邻。

室内试样的悬挂方式不作固定要求，平面试样可用垂直悬挂，外形复杂的试样可按顺序放置在木质试样架上。

2）阴暗、潮湿的条件　这种室内暴露场主要是考验涂层在地下室或山洞内的防护性能。因此该暴露场也应设在地下室或山洞内。由于温度和湿度与室外有差别，因而必须备有自动记录温度和湿度的气象仪器，定期统计记录数据。

试样放置方式与上相同。

6.4　试样的要求和暴露方法

大气暴露试验用的试样，片状试样规格为 50 mm × 100 mm×（1 ~ 2）mm 的钢板（或其他金属板）作为基体。实物试样规格不限，但应将主要表面向上放置，并面向南方。每件试样应有不易消失的编号，如打上钢印或挂有刻字的塑料牌等。试样或实物的暴露方法一般有以下要求。

1）试样常年可以进行暴露，但同一批试样在不同地区暴露时，其投试时间应一致。

2）试验开始前，试样应采用专用测试记录卡分别记录试样编号、涂层结构、厚度、外观光泽等情况。并编写试验纲要（包括：测试目的、试验要求、检查周期等）。每种试样需留 1 ~ 3 件保存在干燥器内，供试验过程比较观察。

3）试样开始暴露后，头 3 个月内检查次数应频繁，一般每月 2 ~ 3 次。检查时应注意开始出现腐蚀点的时间，做好详细记录。3 个月后每月检查一次，一年后每 3 个月检查一次。

4）冬季室外暴露的试样如遇下雪时（指冬季有下雪的地区），应定期拭去表面的积雪。

5）取试样时不可用手直接与主要表面接触（片状试样可拿其边缘，外形不规则的试样只能拿它的非主要表面）。不允许将两片试样接触或摩擦以防止人为机械损伤或电化学腐蚀，造成试验结果误差。

6.5　试验结果的定性评定

涂层经大气暴露后，试验结果的定性评定是用目测法或放大镜（3 ~ 5 倍）观察，有时也使用一些简单的工具和设备。

各种涂层在大气腐蚀条件下的腐蚀产物，均具有颜色、状态等独特的象征，从这些特征及其发展情况，可以定性地判别涂层或基体金属的腐蚀程度，从而确定其防护性能。涂层的定性检查和记录，主要有以下五个方面。

1）涂层和基体金属产物的颜色和状态（见表 16.11-6）

表 16.11-6 腐蚀产物的颜色和状态

涂层或基体金属	腐蚀产物	颜色	状态
钢和铁（基体金属）	$FeO \cdot Fe_2O_3 \cdot H_2O$	棕色	点状
铜和铜合金（基体金属）	$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 \cdot H_2O$	蓝绿色	点状
镀锌层	$Zn(OH)_2$，ZnO，$ZnCO_3$，$2ZnO \cdot H_2O$	白色，灰白色	膜状 - 灰色 点状 - 白色
镀镉层	$Cd(OH)_2$，CdO，CdS	白色，灰色，黄色	膜状、点状
镀镍层	$Ni(OH)_2$，NiO	浅绿色，暗灰色	点状、膜状
镀铬层	Cr 不易和 O_2 和 H_2O 起反应	—	出现裂纹
镀锡层	SnO	深灰色	膜状
镀银层	AgO，AgS	黑褐色，紫红色	不均匀膜状

2）腐蚀率　腐蚀率（涂层被穿透、直达基体金属的腐蚀点比率）是评定阴极性涂层防护性能的主要内容，可按下列方式观察计算。

评定时以 5 mm×5 mm 方格面积为单位，计算出现锈点的方格数占被测面积总方格数的百分比表示腐蚀程度。即：

$$腐蚀率 = \frac{n}{N} \times 100\% \qquad (16.11\text{-}16)$$

式中，n 为出现锈点的 5 mm×5 mm 面积的方格数；N 为试样表面的 5 mm×5 mm 面积总方格数。

计算方格数时，用一透明的带有 5 mm×5 mm 方格的有机玻璃板或塑料薄膜、覆盖在被测涂层试样表面，读出有腐蚀点的方格数（n）和被测涂层的总方格数（N），进行计算。

3）光泽　经大气暴露后涂层的光泽，是指涂层呈膜状腐蚀时被氧化的程度。检查和评定时应以保存的同一原始试样作比较观察，按涂层光泽消失程度的不同分为：

① 良好——光泽无变化或变化不明显。

② 微暗——光泽略有变化，但仍留有光泽。

③ 暗淡——失去光泽，颜色深暗。

④ 开裂。涂层开裂是指涂层经腐蚀后，表面出现肉眼能见的裂纹。计算方法与计算腐蚀率面积百分比相同。

⑤ 从定性评定结果确定腐蚀等级。以定性评定结果确定涂层腐蚀等级，一般分为五个等级。

1 级　涂层表面无变化，或仅光泽微暗者。

2 级　涂层出现腐蚀点或膜状氧化物；或光泽暗淡，但无基体金属腐蚀点者。

3 级　出现基体金属腐蚀点，但少于总面积 10%者。

4 级　基体金属腐蚀点面积小于总面积 30%；或涂层开裂面积达到同样程度者。

5 级　基体金属腐蚀点面积超过总面积 30%；或涂层开裂面积达到同样程度者。

达到 5 级涂层，已被严重腐蚀，可以终止试验。

6.6 试样暴露结果的定量评定

涂层腐蚀的定量评定主要用称重法，即测量单位时间内的涂层腐蚀失重，并得出其腐蚀速度。

定量评定的试样，在试验前应按要求称出准确质量，经一段时间暴露试验后取出试样，用规定溶液浸渍，除去腐蚀产物，再干燥称重。将两次称重结果按下式计算腐蚀速度：

$$G = \frac{m_0 - m_t}{St} \qquad (16.11\text{-}17)$$

式中，G 为单位表面积的涂层在单位时间内的失重，g/（$m^2 \cdot a$）；m_0 为试验前试样质量，g；m_t 为试样除去腐蚀产物后的质量，g；S 为试样表面积，m^2；t 为测试开始至测定时所经过时间，a。

几种金属或涂层上腐蚀产物去除的方法如表 16.11-7 所示。

表 16.11-7 金属或涂层上腐蚀产物去除的方法

金属或涂层	腐蚀产物的去除方法
钢和铁	常温下，浸在饱和 NH_4Cl 溶液中至除去
铜及其合金	常温下，浸在 5% H_2SO_4 溶液中至除去
铅	常温下，浸在饱和 NH_4Cl 溶液中至除去
锡	常温下，浸在 5% HCl 溶液中至除去
铝	常温下，浸在 5% HNO_3 溶液中至除去
锌	80℃下，饱和 NH_4Cl 溶液中至除去
钢上镀锌	80℃下，饱和 NH_4Cl 溶液中至除去
钢上镀镉	常温下，浸在饱和 NH_4Cl 溶液中至除去
铜上镀镍	常温下，浸在 10% H_2SO_4 溶液中至除去

7 其他人工加速腐蚀试验

7.1 电解腐蚀试验

电解腐蚀试验（EC 试验）是适用于钢铁件或锌压铸件上的阴极性镀层（Cu-Ni-Cr；Ni-Ni-Cr；Ni-Cu-Ni-Cr 等）进行人工快速腐蚀的试验方法。对于阴极性镀层，电解腐蚀试验比中性盐雾试验更为快速、准确。

（1）方法原理

电解腐蚀试验是在相应的试液中，试样作为阳极，在规定条件下进行电解和浸渍，引起试样基体或底镀层的电化学溶解，然后经含有指示剂的显色液中处理，使腐蚀部位显色，最后以试样表面显色斑点的大小、密度来评定其耐腐蚀性能。

电解腐蚀试验实质上是检验镀层存在的缺陷（针孔、裂纹等）程度影响耐腐蚀性的结果。

（2）电解液和显色液的成分、电解条件

用于电解腐蚀试验的电解液和显色液，应根据镀件基体金属不同而选择。见表 16.11-8。



表 16.11-8　电解腐蚀试验的电解液和显色液

基体	电　解　液	电　解　条　件	显　示　液
锌压铸件	硝酸钠（$NaNO_3$）　10.0 g 氯化钠（CaCl）　1.3 g	试样作阳极，阴极为不溶性金属 阳极最高电流密度为 0.33 A/dm^2	冰醋酸 CH_3COOH　2　mL 喹啉 C_9H_7N　8 mL 蒸馏水配至 1 L
钢件	硝酸（HNO_3）（$d=1.42$）　5.0 mL 蒸馏水配制 1 L	阳极相对于甘汞电极的电位：+0.3 V 通电周期：通 1 min，断 2 min 槽液寿命 900 c/L	冰醋酸 CH_3COOH　2 mL 硫氰酸钾 KCNS　3 g 30%过氧化氢 H_2O_2　3 mL 蒸馏水配至 1 L
	硝酸钠（$NaNO_3$）　10.0 g 氯化钠（NaCl）　1.0 g 硝酸（HNO_3）（$d=1.42$）5.0 mL 1，10 盐酸二氮杂非 1.0 g 蒸馏水配至 1 L	槽液寿命 200 c/L，其他条件同上	电解液中已加有指示剂，故不必定期把试样从电解槽中移到指示剂溶液内

（3）试验方法

1）被测试样表面用乙醇或氧化镁膏除去油污、脏物，并清洗干净。

2）将试样置于有相应电解液的电解槽中。试样作阴极，不锈钢作阴极，在规定电位和电流密度下进行电解 1 min 左右。然后关闭电源，让试样在电解液中浸渍 2 min，取出清洗干净。

3）继续把试样放入相应显色液中浸渍 1~2 min 使指示剂与被腐蚀产生的 Fe^{2+}、Zn^{2+} 发生显色反应，这样可在试样被腐蚀部位（镀层缺陷处）产生特征颜色的斑点。

4）清洗试样，并重复上述步骤几次。试验中电解时间和重复次数以产品要求防护性指标决定。

（4）评定方法　将电解腐蚀试验后的试样，检查表面产生显色斑点的大小、密度来评定镀层的耐蚀性。

良好　试样表面无锈蚀而产生显色斑点。

合格　试样表面存在少量而稀疏的显色斑点，斑点直径一般不大于 0.5 mm。

不合格　试样表面产生量多而集中的显色斑点，或直径大于 0.5 mm 的显色斑点占一定数量。

7.2　全浸腐蚀试验

全浸腐蚀试验法是将涂覆层样品在腐蚀性液体介质中进行的实验室试验方法，是可以接近实际条件的腐蚀试验方法。其所获得的结果只能用来评价被试涂覆层在某种试验介质中的耐蚀性。

试验装置可根据实际情况设计，根据不同的温度要求，可以使用浴槽、加热炉等附有温度控制系统的热源。在沸腾或高温条件下试验时，应装置回流冷凝器。如果需要，可设计相应装置，对试液进行搅动或持续流动。

试验溶液的来源和成分由试验的目的而定。一般有天然和人工的两种。天然的有海水、工业废水和直接取自生产过程的介质。使用这一类溶液时，需测定其成分，并且不能忽视次要成分。人工配制溶液时，使用蒸馏水或去离子水和符合国标或部标中的分析纯及分析纯以上级别的试剂。若使用其他低级别的试剂需在报告中说明。

试验的时间最常用的是 48~168 h（2~7 d），也可根据腐蚀率进行选择。如表 16.11-9。

全浸腐蚀试验评价用失重法。清洗并称重后的试样应仔细检查其外观。若有局部腐蚀时，则按有关试验方法进行评价。若为均匀腐蚀，则采用所试验的全部平行试样的腐蚀率的平均值作为试验结果的主要评价。

表 16.11-9　全浸腐蚀试验时间的选择

估算或预测的腐蚀率/$mm \cdot a^{-1}$	试验时间/h	更换溶液与否
>1	48	不更换
>0.1~1	120	不更换
>0.01~0.1	500	10 d 更换一次
≤0.01	1 000	10 d 更换一次

注：预测腐蚀率时，试验时间为 24 h，溶液量一律为 20 mL/cm^2。

7.3　硫化氢试验

硫化氧试验是人为制造一个含 H_2S 的空气介质，对镀层进行腐蚀试验的方法。此法仅用于镀银层或带有保护层的银镀层在含 H_2S 的大气介质中腐蚀试验。硫化氢试验通常在试验箱内，用控温和减压装置直接发生 H_2S 气体，与空气混合后通入，使试样上镀层在一定温度、压力和含量下发生腐蚀反应。从而达到考核镀层耐硫化氢工业大气的腐蚀性能。硫化氢试验的测试条件应控制如下：

温度　　25℃±2℃

相对湿度　　75%±5%

H_2S 浓度　　$(10\sim15)\times10^{-6}$（体积比）

硫化氢试验的设备与二氧化硫试验相同，仅气体发生器中发生 H_2S 气体，在要求不太高的情况下，也可采用干燥器中进行硫化氢试验。即在干燥器底部贮水，以保持干燥器内的相对湿度（接近 75%左右），然后将盛有适量硫化钠（Na_2S）的烧杯放入干燥器内，再从分液漏斗中注入定量的硫酸（H_2SO_4），使其产生 H_2S 气体（含量控制在 0.3%~0.5%）与试样反应，考核其耐腐蚀情况。硫化氢试验后的评定，可参考二氧化硫试验进行。

7.4　硫代乙烯胺腐蚀试验

硫代乙烯胺腐蚀试验（TAA 试验）是作为评估银或铜镀层以及仿金镀层的防变色性效果的试验方法。试验时利用硫代乙烯胺的挥发性，逸出相应气体，并由饱和醋酸钠溶液维持其相对湿度在 75%左右。试样在这一气氛中使镀层与硫代乙烯胺蒸气反应，从而考核其防变色性能的好坏。该试验的结果评定，一般以涂层变色的程度表示合格与否。由于硫代乙烯胺对人体有危害性，操作时应防止与皮肤接触。

以上所有的关于耐腐蚀性能的测试方法所获得的结果，

一般只能进行同向比较，即不同的涂覆层可用同一种方法，在同一介质中进行耐腐蚀性能的比较，不能用来泛指这种涂覆层在其他介质中的耐蚀性或进行比较。

相关的国标或部标有：

JB/T 6074－1992 腐蚀试样的制备、清洗和评定。

GB/T 6464－1997 金属及其覆盖层 大气腐蚀试验 现场试验的一般要求。

GB/T 11377－1989 金属和其他无机覆盖层 储存条件下腐蚀试验的一般规则。

JB/T 8424－1996 金属覆盖层和有机涂层 天然海水腐蚀试验方法。

GB/T 9789－1988 金属和其他非有机覆盖层 通常凝露条件下的二氧化硫腐蚀试验。

GB/T 14293－1998 人造气氛腐蚀试验 一般要求。

GB/T 10125－1997 人造气氛腐蚀试验 盐雾试验。

GB/T 6465－1986 金属和其他无机覆盖层 腐蚀膏腐蚀试验。

GB/T 6466－1986 电沉积铬层 电解腐蚀试验。

JB/T 6073－1992 金属覆盖层 实验室全浸腐蚀试验。

JB/T 7702－1995 金属基体上金属和非有机覆盖层盐水滴腐蚀试验。

GB/T 6461－2002 金属覆盖层 对底材呈阳极性的覆盖层 腐蚀试验后的试样评级。

GB/T 6461－2002 金属覆盖层 对底材为阴极的覆盖层腐蚀试验后的电镀试样评级。

GB/T 12336－1990 腐蚀数据统计分析标准方法。

编写：李成明（北京科技大学）

第 12 章　涂覆层残余应力的检测

涂覆层残余应力，属于内应力的表现形式，是在没有外在载荷的情况下，涂覆层内部的一种平衡应力。这种应力除某些金属本身固有外，多数是在制备过程中，受到工艺因素的影响，引起涂覆层中晶格缺陷所致，特别金属离子、离子轰击或填加剂的作用，会显著增加涂覆层的残余应力。

涂层内应力对于热喷涂涂层来说，表现为残余应力，其实质是热应力。是由于涂层内及涂层与基体间，受热不均匀，温度分布不均匀，热胀冷缩，产生温度应变，从而形成温度应力。

喷涂过程中，高温涂层材料微粒，高速运动，射向基体表面，并在其上面逐渐沉积而成涂层。高速、高温材料微粒到达基体表面后，突然受冷，急剧收缩，发生变形，而且变形不均匀，就会在涂层内及涂层与基体间产生应力。应力大小及方向依赖于喷涂温度，基体预热温度，涂层的密实度以及材料的热力学特性等，涂层的残余应力使涂层发生变形、皱折、龟裂、甚至脱皮。对于薄板金属涂层，还会发生弯曲变形。

对于电镀来说，在电镀层形成时，由于其金属晶格存在缺陷，从而形成内应力。

对于离子镀由于各种离子与镀层表面的相互作用，以及在不同温度的沉积而形成内应力。

由上述可知，由于涂层的实施方法不同，其应力的机理也有所不同。

残余应力可分为张应力和压应力两类，当应力引起剥落时，张应力使涂层外翻，即向涂层的表面弯曲，表明内应力使涂层收缩。压应力使涂层内翻，表明内应力使涂层膨胀。通常对于涂层的质量来讲，张应力比压应力影响更为显著。

1　挠度法

挠度法一般作为镀层内应力的试验方法。是采用一块长而窄的金属薄片，在试片一面用绝缘材料保护后作为阴极，用夹具夹持一端（另一端能自由活动）置于专用电解槽中进行电镀。电镀后的试片由于镀层内应力的影响，迫使试片变形而产生 C 形弯曲。根据试片弯曲的方式和挠度，即可计算镀层应力的数值和内应力的种类。

试验方法　如图 16.12-1 所示，取大小为 120 mm × 8mm × 0.2 mm 的黄铜试片，加热至 700℃后，退火 40 min，自然冷却，清洗、干燥、碾平，在试片一面均匀地用涂料绝缘（绝缘涂料的选择应根据电解值 pH 及温度值不同而异），然后将试片一端用夹子固定在大小为 250 mm × 150 mm × 12 mm 的有机玻璃电解槽内，另一端自由，垂直向下。在与试片阴

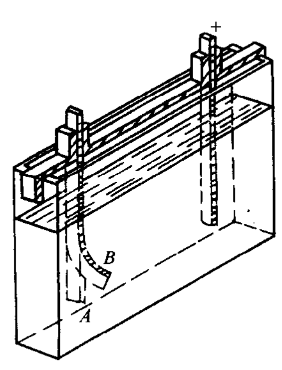


图 16.12-1　挠度法测定镀层应力

极距 150 mm 放置一对应阳极，其大小为 150 mm × 8 mm × 5 mm。接通电路后，试片面对阳极一面发生电镀层沉积，若镀层中存在内应力，则其自由端发生偏转，根据自由端偏转方向和大小，即可测定内应力方向和大小。

结果计算：

$$S = \frac{1}{6} \times \frac{Et^2}{Rd} \tag{16.12-1}$$

或

$$S = \frac{3}{4} \times \frac{Et^2 Z}{dL^2} \tag{16.12-2}$$

或

$$S = \frac{1}{3} \times \frac{Et^2 Z'}{dL^2} \tag{16.12-3}$$

式中，S 为镀层内应力，Pa；E 为基体材料弹性模量，Pa；t 为阴极试片基体厚度，mm；d 为镀层厚度，mm；R 为挠度（阴极弯曲半径），mm；Z' 为阴极下端偏移量，mm；Z 为阴极弯曲度，mm；L 为阴极试片长度，mm。

2　弯曲率检验法

此法适用于检验热喷涂涂层内的残余应力。由于试样形状不同，可分为矩形试样和圆环形试样，所以具体作法也不相同。

1）矩形试样　在矩形试板上，喷涂材料，发生弯曲变形、分别测定两种材料的曲率半径，并取算术平均值，然后分离涂层，释放内应力，测残余应变，最后计算残余应力。如图 16.12-2。

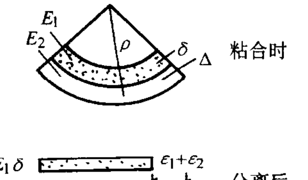


图 16.12-2　矩形试样残余应力测试示意图

作试样的喷涂层弯曲试验时，假定弯曲满足材料力学中的纯弯曲假定，即平截面假定。同一截面变形前后保持不弯，只发生旋转，不发生错位，也可以解释为基体内、涂层内及它们之间保持分层状态，层间不错位，上、下两层不脱离。涂层应变为：

$$(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)\ \frac{E_2 \Delta}{E_1 \delta + E_2 \Delta} \tag{16.12-4}$$

式中，E_1、E_2 为涂层材料、基体材料的弹性模量；δ、Δ 为涂层厚度、基体厚度；$\varepsilon_1 \varepsilon_2$ 为涂层与基体分离，释放应力后，各自的应变恢复。残余应力为：

$$\sigma_r = (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)\ \frac{E_2 \Delta}{E_1 \delta + E_2 \Delta} E_1 \tag{16.12-5}$$

式中，残余应变为：

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \frac{E_1 \delta^3 + E_2 \Delta^3}{6\rho E_1 \delta\ (\delta + \Delta)} + \frac{E_1 \delta^3 + E_2 \Delta^3}{6\rho E_2 \Delta (\delta + \Delta)} + \frac{E_1 \delta^3 + E_2 \Delta^3}{12\rho^2 E_2 \Delta} + \frac{\delta + \Delta}{2\rho} \tag{16.12-6}$$

最后得

$$\sigma_r = \left\{ \frac{E_1 \delta^3 + E_2 \Delta^3}{6\rho\delta\ (\delta + \Delta)} + \frac{E_1\ (E_1 \delta^3 + E_2 \Delta^3)}{12\rho^2\ (E_1 \delta + E_2 \Delta)} \right.$$

$$+\frac{E_1E_2\delta(\delta+\Delta)}{2\rho(E_1\delta+E_2\Delta)}\Big\}\cdot\frac{1}{1-\mu^2} \qquad (16.12\text{-}7)$$

上式中，用 $E_1/(1-\mu^2)$、$E_2/(1-\mu^2)$ 分别替换了 E_1 和 E_2。如果取涂层及基体的泊松比 $\mu=0.3$，并能够测得涂层和基体的厚度及弹性模量分别为 δ 与 Δ、E_1 与 E_2，以及测得试样的平均曲率半径为 ρ，就可以根据上式计算涂层的残余应力。

另外也可以用电镀层内应力计算公式，即用 Stoney 公式和 Brenner－Senderff 公式计算涂层内的残余应力。

Stoney 公式：

$$\sigma_r=\frac{E_2\Delta^2}{6\rho\delta} \qquad (16.12\text{-}8)$$

Brenner－Senderoff 公式：

$$\sigma_r=\frac{E_2\Delta^2}{6\rho\delta}(\Delta+R^{5/4}\delta) \qquad (16.12\text{-}9)$$

式中，σ_r 为残余应力；E_2 为基体弹性模量；δ、Δ 为涂层厚度，基体厚度；ρ 为试样曲率半径；R 为涂层与基体弹性模量之比。

Stoney 公式适用于薄涂层的计算。

2）环状试样　如图 16.12-3 所示。在环状基体 c（开口）一侧，加以涂层 b，冷却后，由于残余应力的作用，基体圆环发生变形，带动指针 d 转动，根据转动读数大小，计算弯曲变形大小及残余应力大小。

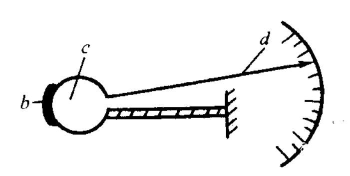


图 16.12-3　环状试样弯曲变形测定残余应力

3　螺旋收缩仪法

螺旋收缩仪法是利用螺旋形金属片试样在电镀时其曲率半径发生变化进行测试。将一条一定规格的不锈钢螺旋带，经表面清洗、干燥、内壁绝缘后称重，将螺旋带一端固定在仪器上，另一端为自由端。将该螺旋带连同仪器装在电解槽上方，使螺旋带浸于镀液中进行电镀，螺旋带外壁一面沉积镀层后，由于镀层内应力作用，而使其曲率半径发生变化，带动螺旋片另一端连接的齿轮发生转动，并把位移量放大，从仪器刻度盘指针位置读出相应数值。称出螺旋形试片电镀前后重量，算出电镀层的平均厚度，即可得某一厚度下的镀层内应力。

计算公式：

$$S=\frac{2KD}{Ptd}\times10^{-6} \qquad (16.12\text{-}10)$$

式中，S 为镀层内应力，Pa；D 为指针偏转角度，（°）；P 为螺旋片螺距，mm；t 为螺旋片基体厚度，mm；d 为镀层厚度，mm；K 为螺旋管偏转常数（N·m/（°）指螺旋片偏转1°所需的扭曲力矩）。

操作方法需按仪器说明书严格进行，在每次测定以前均应测定螺旋管的 K 值。

4　电阻应变法

电阻应变法是利用电阻丝伸缩变化引起的电阻值变化来测量试片的内应力。在一片大小为 100 mm×20 mm×2 mm 的碳钢试片的待测表面（要求其粗糙度 $R_a\leqslant0.4$）上，用88号粘合剂贴上电阻应变片，焊好一定长度导线，然后用相应绝缘涂料将试样及应变片背面全部涂覆，接头部严格绝缘（达到 50 MΩ 绝缘电阻），经电阻应变仪进行双桥平衡后，置于电解槽内按规定电流密度和时间进行电镀。当试样单面沉积金属镀层后，由于镀层内应力作用，引起应变片相应收缩，电阻值发生变化，镀后取出试样，清洗、收干后，再在应变仪上测定应变量示值，按下式计算镀层内应力：

$$\sigma_r=\frac{\delta\varepsilon E}{2\delta_o}\times10^{-6} \qquad (16.12\text{-}11)$$

式中，σ_r 为残余应力，Pa；ε 为应变量测量值；E 为镀层金属弹性模量，Pa；δ 为试样厚度，mm；δ_o 为镀层厚度，mm。

试验时，应注意下列事项：

1）黏合剂及绝缘涂料应根据所用镀液的 pH 值和温度来选择。

2）应变片应贴紧，与试件间不得有气泡。

3）试样电镀前应充分清洗，但不得损坏、变形、折断应变片和绝缘层，并防止短路和断路。

4）为防止应变值随时变化，镀后测量时间间隔每次应一致。

5　X 射线分析法检测

X 射线衍射法测量涂层内应力的方法是建立在对晶体面间距测量的基础上的。由所测的晶体面间距的变化，可计算出点阵应变及应力。X 射线可以测非常局部的微观应力，它要求涂层厚度至少在数十纳米以上。当涂层材料的晶粒小于 100 nm，衍射峰将展宽。X 射线衍射法的主要应用有：

1）在 X 射线入射方向改变 θ 角的同时，使探测器方向改变 2θ 角，观测在正衍射方向上的衍射图形。

假设由（hkl）晶面所产生的衍射角为 θ_{hkl} 面间距为 d_{hkl} 以及 X 射线波长为 λ，则由布喇格公式，对一次衍射有

$$2d_{hkl}\sin\theta_{hkl}=\lambda \qquad (16.12\text{-}12)$$

或

$$d_{hkl}=\frac{\lambda}{2\sin\theta_{hkl}} \qquad (16.12\text{-}13)$$

取（hkl）面的正常间距为 d_{0hkl}，则该面上（hkl）方向的应变 ε 为：

$$\varepsilon=\frac{d_{0hkl}-d_{hkl}}{d_{0hkl}} \qquad (16.12\text{-}14)$$

涂层内应力则为

$$\sigma=\frac{E\varepsilon}{2\nu} \qquad (16.12\text{-}15)$$

式中，E 为涂层的弹性模量，ν 为涂层的泊松比。

2）X 射线入射方向保持一定，改变探测器方向观测衍射图形。即固定 X 射线的入射方向，相对于样品的二个入射角上，测定（hkl）面的面间距。首先将入射角调整在某一值上，例如使平行于衬底（hkl）面发生衍射，测出衍射角 θ_{0hkl} 并计算出面间距 d_{0hkl}；然后，调整探测器到另一适当的角度，测出不平行于衬底表面的（hkl）面衍射角 θ_{hkl}，求出面间距 d_{hkl}．则薄膜内应力 σ 为

$$\sigma=\frac{(d_{hkl}-d_{0hkl})E}{d_{0hkl}(1+\nu)\sin2\theta_{hkl}} \qquad (16.12\text{-}16)$$

使用这种方法得出的是去除因叠层缺陷所引起的面间距变化、以某一特定方向晶面为基准的应变。

3）X 射线掠角法测应力在理论上可以不考虑晶粒尺寸和晶格缺陷的影响。

在与试样表面法线成 φ 角的方向上，假设晶面间距为 d_φ，应力 σ 与 d_φ 的关系为

$$d_\varphi=d_0\frac{1+\nu_f}{E}\sigma\sin^2\varphi+d_n \qquad (16.12\text{-}17)$$

式中，d_0 为无应力状态下晶面间距；d_n 为试样表面垂直方向上的晶面间距。在几个不同的方向 φ 上，测出晶面间距



d_φ。由 d_φ 与 $\sin2\varphi$ 的函数关系所确定的直线的斜率，可以计算出涂层的内应力 σ。

6　涂覆层残余应力的其他检测

1）刚性平带法　刚性平带法测量镀层内应力是采用一塑料框架夹住一块金属片，金属片的背面进行绝缘或把两块金属片迭合在一起，夹与塑料框架内，经电镀后将金属片从塑料框架内取出。由于夹持力的消失，金属片就自由地变形弯曲到平衡状态。通过专用仪器测量金属片的曲率半径，即可计算出镀层的内应力。

$$S = \frac{1}{3} \times \frac{E(t+d)^2}{Rd(2t+d)} \tag{16.12-18}$$

式中，S 为镀层内应力，Pa；E 为基体材料弹性模量，Pa；t 为基体厚度，mm；d 为镀层厚度，mm；R 为试片弯曲的曲率半径，mm。

2）应力仪法　应力仪法测定镀层的内应力是采用一个圆金属片作阴极，压紧在一个盛有镀液的电解槽中。金属片是用 0.25～0.6 mm，直径为 100 mm 的铜或不锈钢片制成，在圆片上或电解槽侧面连接一个装有测量溶液的毛细管。当圆形金属片进行电镀后，镀层产生应力而弯曲，造成电解槽溶解发生变化，从而导致毛细管中的液面升降。根据毛细管中溶液体积的变化（液面升降高度值），可以计算镀层的内应力。

$$S = \frac{r^2(H_a - H_b)}{4Ktd} \times 10^{-3} \tag{16.12-19}$$

式中，S 为镀层内应力，Pa；r 为圆形片被镀面积半径，mm；H_a，H_b 为电镀前后毛细管液面读数，mm；t 为基体厚度，mm；d 为镀层厚度，mm；K 为常数，m^3/N。

为了求得圆片常数 K 值，可将装好的圆片浸入密度为已知的溶液中，在两个不同深度（L_1，L_2）处，测出毛细管中相应液面的高度值（H_a，H_b），即可按下式计算：

$$K = \frac{L_2 - L_1}{(H_a - H_b) \times 0.036 \times d \times 9.8} \times 10^{-6} \tag{16.12-20}$$

式中，K 为圆片常数，m^3/N；d 为毛细管内溶液密度，g/mm^3；L_1，L_2 为圆片浸入溶液的深度，mm；H_a，H_b 为相应于 L_1，L_2 时毛细管内溶液高度，mm。

3）电磁测量法　电磁测量法也属于弯曲阴极法，不同之处是当薄片弯曲时，安装在阴极上部的电磁铁能连续施加阻止薄片弯曲的力，这个力的大小可借助于流经电磁铁的电流来测定，并由此计算出镀层的内应力。

4）长度变化法　长度变化法测量镀层的内应力是将阴极薄片的两面进行电镀，电镀后的试片虽不弯曲，但长度发生变化。当镀层为张应力时试片长度缩短；反之，镀层产生压应力时试片长度增长。根据试片长度变化值，即可计算出镀层的内应力。

5）激光拉曼法　这种方法可以确定晶体材料近表面区域的残余应力状态。当涂层表层有残余应力时，入射激光的散射在晶体点阵应力的影响下，出现散射光谱峰的偏移。散射光谱峰的偏移方向可用于表明残余应力的符号（拉或压应力），而散射光谱峰的幅值可用于确定残余应力的大小。

编写：李成明（北京科技大学）



第 13 章　涂覆层耐磨性能的检测

材料的磨损是材料失效的三种主要形式（磨损、腐蚀和断裂）之一，摩擦是产生磨损的原因，磨损是摩擦的结果。涂覆层在实际使用中，应用较多且最能发挥作用的性能之一，是涂层的耐磨性。而当涂层主要应用于耐磨损用途时，就更需要了解和评定检验涂层的耐磨损性能，这对于喷涂材料的选择和对喷涂工艺的设计，以及预示涂层的使用性能都是非常必要的。

由于涂层是喷涂材料微粒在基体表面的扁平叠层，所以，构成涂层的各微粒比原喷涂材料要硬，因这种叠层的微粒之间分布着气孔，涂层的宏观硬度并不很高，而微粒本身却具有坚硬的独特性质。并且，喷涂层与原来的喷涂材料相比，有更多的氧化物以不同形态（如粒状）存在于喷涂组织内，或作为薄膜介于涂层和微粒之间，形成分散着硬质材料的结构，涂层可作为优良的耐磨材料，原因就在于此。此外，喷涂时如使用两种不同性质的线料，可以制成两种材料的混合体或假合金涂层。这是涂层可作为耐磨材料的又一原因。作为喷涂用的耐磨材料很多，常用碳钢、不锈钢、钼、自熔性合金或掺入超硬质粉末的自熔性合金以及各种陶瓷（氧化铝、氧化铬等）。在喷涂材料中加入碳化钨等超硬粉末的材料，可以获得较强的耐磨涂层。

由于多数金属的氮化物或碳化物具有高的硬度，因而成为提高表面耐磨性的主要涂层材料，既可将其直接喷涂到基体表面，也可在表面直接合成。不同的表面磨损工况，相应的磨损检验方法也各异。

1　磨损试验方法

涂层的耐磨性检验，一般是模拟磨损的工况条件，进行对比性的摩擦磨损试验，以评定检验涂层的耐磨性。实际应用中，磨损的类型很多，相应的磨损试验方法也很多。常用的有以下几种。

1）磨料磨损试验　磨料磨损试验一般有两种，一种是橡胶轮磨料磨损试验，另一种是销盘式磨料磨损试验。

① 橡胶轮磨料磨损试验。图 16.13-1 所示为试验原理示意图。一定粒度的磨料通过下料管以固定的速率落到旋转着的磨轮与方块形试样之间，磨轮的轮缘为规定硬度的橡胶。试样借助杠杆系统，以一定的压力压在转动的磨轮上，试样的涂层表面与橡胶轮面相接触。橡胶轮的转动方向应使接触面的运动方向与磨料流动方向一致。在磨料旋转过程中，磨料对试样产生低应力磨料磨损。经一定摩擦行程后，测定试样失重量，即涂层的减少量，并以此来评定涂层的耐磨性。

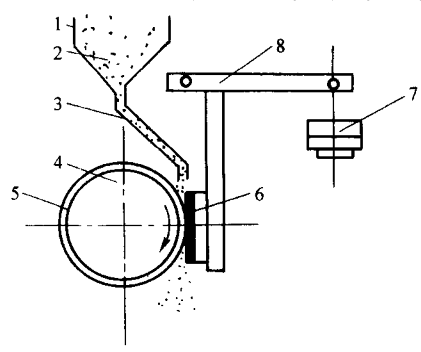


图 16.13-1　橡胶轮磨料磨损试验原理示意图
1—漏斗；2—磨料；3—下料管；4—磨轮；5—橡胶轮缘；6—试样；7—砝码；8—杠杆

典型的试样为 50 mm × 75 mm 的长方形试片，厚度为 10 mm，在其平面上制备涂层，并用平面磨床将涂层磨平，磨削方向应平行于试样长度方向。使涂层表面无任何附着物或缺陷。一般采用试验参数为：

橡胶轮材料	氯丁橡胶。
磨料	355 ~ 224 μm（50 ~ 70）目天然石英砂。
轮缘线速度	140 m/min。
摩擦行程	1 000 转，即 550 ~ 560 m。
载荷（压力）	130 N。

② 销盘式磨料磨损试验。图 16.13-2 为销盘式磨料磨损试验工作原理示意图。将砂纸或砂布装在圆盘上，作为试验机的磨料。试样作成销钉式，在一定负荷压力下压在圆盘砂纸上，试样的涂层表面与圆盘砂纸相接触。圆盘转动，试样沿圆盘的径向作直线移动。经一定摩擦行程后，测定试样的失重，即涂层的磨损量，以此来评定涂层的耐磨性。试验设备，推存采用国产销盘式 ML－10 型磨料磨损试验机。试样采用直径为 4 mm 的圆柱形，在试验的一平面端制备涂层，并将涂层磨平洗净，使其表面无任何缺陷和附着物，试样的端面应与其轴线垂直。推荐的试验参数如下：

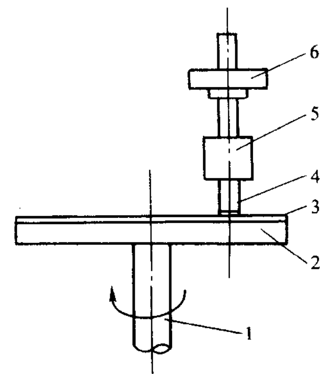


图 16.13-2　销盘式磨料磨损试验工作原理示意图
1—垂直轴；2—金属圆盘；3—砂布（纸）；4—试样；5—夹具；6—加载砝码

圆盘转速	60 r/min
磨料	100 μm（150 目）碳化硅砂纸，硬度约 2600Hm；或 101 ~ 80 μm（140 ~ 180 目）人造石英砂纸，硬度约 840Hm。
试样进给量	4 mm/r
试验载荷	24 N
摩擦行程	9 m

2）吹砂试验　涂件表面经受尖锐的硬质颗粒冲刷而引起的磨损为冲蚀磨损，这些颗粒可以通过气体或液体携带并以一定速度冲击涂件表面。涂件涂层的耐冲蚀磨损性可用吹砂试验来评定。

试验原理如图 16.13-3 所示，将试样置于喷砂室内，涂层向上，固定在电磁盘上，周围用橡胶板加以保护。然后采用射吸式喷砂枪吹砂。喷砂枪用夹具固定，以保持喷砂角度和距离不变。并保持一定的喷砂空气压力和供砂速率。磨料一般采用刚玉砂。吹砂过程中，磨料对涂层产生冲蚀磨损；吹砂时间一般定为 1 min。

试验后测定试样失质量，即涂层质量减少量，用以评定涂层的耐冲蚀磨损性能。一般采用的试验参数如下：

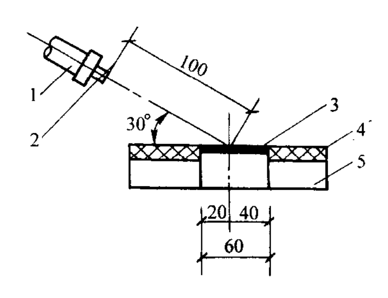


图 16.13-3　吹砂试验示意图

1—喷砂枪；2—喷嘴；3—试样；
4—橡胶保护板；5—电磁盘

试样　　长 60 mm、宽 50 mm、厚 5 mm，涂层厚≥0.6 mm

喷砂枪　　射吸式

喷嘴孔径　　ϕ10 mm

喷砂空气压力　0.54 MPa

喷砂角度　　30°

喷砂距离　　100 mm

喷砂时间　　1 min

3）摩擦磨损试验　各种摩擦副相对运动即产生磨损，影响磨损的因素很多，如配副件的材质、表面形状、摩擦副的运动形式、工况及润滑方式等。因此，评价涂层这一类形式的耐磨性比较困难，一般应尽可能通过模拟实际工况条件来检验涂层的耐磨性。

在试验室一般可采用国产 MM－200 型磨损试验机。将试样做成 ϕ40 mm×10 mm 的环形，环面上预加工宽 9 mm、深 0.5 mm 的环槽，然后在环槽上制备涂层，并在磨床上将环面磨圆到试样尺寸，清洗干净后进行试验。形成摩擦副的配副件有图 16.13-4 所示的四种，分别与试样涂层组成四种接触和运动形式。配副件材料可选择 GCr15 或铸铁，或者符合实际工况的配副材料。试验过程中可以分别采取干摩擦或润滑摩擦方式，还可采取不同的摩擦速度。试验后测定试样的失重量，即涂层的减少量。根据各组摩擦副及条件的试验结果，比较涂层的耐磨性。一般可采用如下的试验参数。

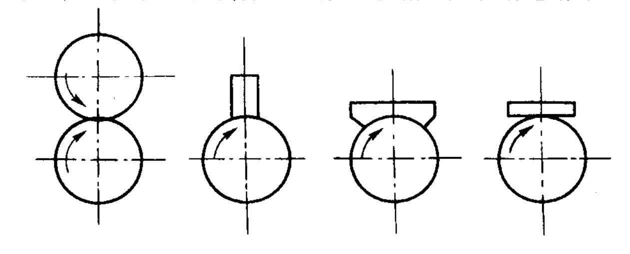


图 16.13-4　摩擦磨损试验的几种接触和运动形式

润滑条件　干摩擦或全损耗系统用油 L－AN32（20 号机油）润滑，5～6 滴/min。

摩擦速度　200 r/min（0.42 m/s）或 400 r/min（0.85 m/s）。

2　耐磨性的评价

材料磨损的评定方法尚没有统一的标准，常用的方法有三种。

1）磨损量　材料的磨损量包括长度磨损量、体积磨损量和质量磨损量。长度磨损量是磨损过程中工件或试样的长度改变量。体积磨损量或质量磨损量是磨损过程中工件或试样的体积或质量的改变量。实际中往往是先测量质量磨损量然后再换算成体积磨损量。

2）磨损率　材料的磨损率是指材料在单位时间或单位摩擦距离的磨损量。

在冲蚀磨损中，磨损率用下式来表示：

冲蚀磨损率＝材料的冲蚀磨损量（质量或体积）/所用的磨料量

冲蚀磨损率必须在稳态磨损过程中测量，在其他磨损阶段中所测量的冲蚀磨损率将有较大的差别。

3）耐磨性　材料的耐磨性是指在一定的工况条件下，材料抵抗磨损的能力。可分为绝对耐磨性和相对耐磨性。绝对耐磨性一般用磨损量或磨损率的倒数来表示，使用较多的是体积磨损量或体积磨损率的倒数。

材料的相对耐磨性是指采用某种材料作“标准”（参考）试样，标准材料和试验材料在相同的外部条件下磨损量的比值。

相对耐磨性＝参考试样磨损量/试验材料磨损量

材料的耐磨性不是材料的固有特性，而是与工况条件、材料特性及工作表面性能等因素有关的磨损系统中的一个参量。所以材料的耐磨性只是针对某一特定的磨损系统而言。为此在工程实际中常采用相对耐磨性来评定材料的耐磨性。磨损量评定指标和意义见表 16.13-1。

表 16.13-1　磨损量的评定指标和意义

类　别	名　　称	意　　义
磨损量	长度磨损量	磨损过程中的长度改变量，基本量
	体积磨损量	磨损过程中的体积改变量，基本量
	质量磨损量	磨损过程中的质量改变量，基本量
磨损率	长度磨损率	单位时间或单位滑动距离的磨损长度
	体积磨损率	单位时间或单位滑动距离的磨损体积
	质量磨损率	单位时间或单位滑动距离的磨损质量
磨损速度	长度磨损速度	单位工作量下的磨损长度
	体积磨损速度	单位工作量下的磨损体积
	质量磨损速度	单位工作量下的磨损质量

编写：李成明（北京科技大学）

第 14 章　涂覆层其他性能的检测

除了耐腐蚀性和耐磨性两大功能之外，涂层的隔热、绝热等也是重要应用的考核，如热障涂层，装饰涂层还包括光泽度等。涂层的热性能包括涂层耐热性、热寿命、绝热性以及抗热振等性能。主要的是耐热性与绝热性，这是两个不同的性能，其机理和检验方法，既有联系，又不相同。

1　涂层的耐热性

涂层的耐热性主要决定于涂层材料的熔点和涂层的孔隙率。因为除熔点之外，涂层的耐热性应包括涂层材料本身抗氧化性能和和涂层保护基体免受高温氧化的能力，而对基体的保护能力决定于涂层材料、涂层厚度和孔隙率。

作为耐热喷涂材料，可以采用金属、合金及陶瓷等。通常以各种耐热合金为主，其次如钨、钼等高熔点金属，以及镍基或钴基的超合金、各种搪瓷、氧化铝、氧化锆等。此外，许多高熔点金属的碳化物、硼化物及金属陶瓷等也可作为耐热材料。

1）如图 16.14-1 所示，在厚度 1 mm 的钢板上进行所需检验的喷涂，涂层厚 0.2～0.4 mm。然后用氧乙炔焰对带有涂层的钢板加热，测定烧穿涂层和钢板所需的时间，并以此来评定和比较涂层的耐热性。这种试验实际上是以涂层材料的熔点以及热寿命来衡量涂层的耐热性（表 16.4-1)。

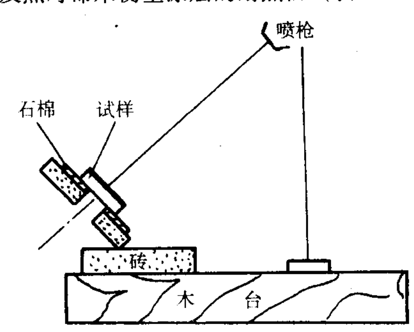


图 16.14-1　涂层的耐热性试验

表 16.14-1　几种镀层钢板烧穿开孔的时间

项目	基体材料		时间/s
	钢	不锈钢	
镀层的种类	无保护层		11～13
	粉末式氧化铝		27～80
	粉末式氧化铝＋玻璃粉		27～72
	粉末式氧化铝＋氧化铬		27～57
	熔棒式氧化铝		17～55
		熔棒式氧化铝	23～55
	熔棒式氧化铝＋氧化铬		26～62
		熔棒式氧化铝＋氧化铬	51～87

2）除上法外，也可以通过对涂层抗高温空气氧化的试验来评定涂层的耐热性。首先可测定涂层本身的抗氧化性能。将从基体材料上剥离下来的涂层作为试样，清理干净并称重后，放入加温炉内，保温 1～2 h，将试样从炉内取出，在室温下冷却并称重。重复试验得出试样重量随试验时间的变化曲线，并目视检查涂层的氧化情况。其次可测定涂层对基体高温氧化的保护性能。将喷涂了一定厚度涂层的基体作为试样，称重后放入已加温的空气炉内（炉温 1 000～1 300℃），定期观察炉内试样的状态，如果涂层损坏，记录时间并结束试验，如果在 24 h 后涂层未损坏，将试样从炉内取出，在室温下自然冷却，如冷却后涂层仍完好，将试样称重后，再放入炉内并重复上述试验。直至涂层损坏。试验后将试样切开检查基体材料的氧化情况，并根据时间和试样失重等来比较、评定涂层对基体高温氧化的保护性能。

根据涂层本身的抗高温氧化能力以及对基体高温氧化的保护能力，可综合评价涂层的耐热性。

2　涂层的绝热性

决定涂层绝热性能的主要因素是涂层材料本身的导热性，导热性越低，则绝热性能越好。此外，涂层的绝热性能还与涂层内分布的气孔和氧化物的大小、形状、数量有关，还与涂层的厚度以及涂层和基体面结合的结构有关。如果涂层是多孔质的，其绝热性会提高，但与此同时其耐热性和耐氧化性就会降低；如果增加涂层的厚度，能提高涂层的绝热效果，但同时会降低涂层与基体面的结合性能。因此，在实际应用时，应根据不同的用途，正确控制和运用这些互为联系又互相矛盾着的性质。

作为绝热材料，最有效的是陶瓷和金属陶瓷。

测定涂层和涂层与基体边界的导热性，可以评定和检验涂层的绝热性。测定涂层的导热率需要一套专门的试验装置，包括几部分：对试样加热的热源装置；对加热试样的热流量进行测定的装置；试样的移动机构以及试样的温度测定和自动记录装置。

测定涂层导热率的方法有多种。

1）如图 16.14-2 所示，对喷在圆棒（可用铝青铜材料）端部的涂层进行研磨加工，然后用经研磨加工后的相同直径的淬火钢棒端面与此圆棒的端面贴合，垂直压紧，再经加热线圈对棒的一端加热。用装配在圆棒各个位置上的热电偶测出棒上各点的温度，涂层部分的温度则通过移动热电偶接触测定，其接触点的位置，用游标显微镜确定。由测得的涂层两侧棒上的各点温度以及涂层部位各点的温度可以给出温度变化曲线，从而得出涂层的热导率，并由此来评定涂层的绝热性。

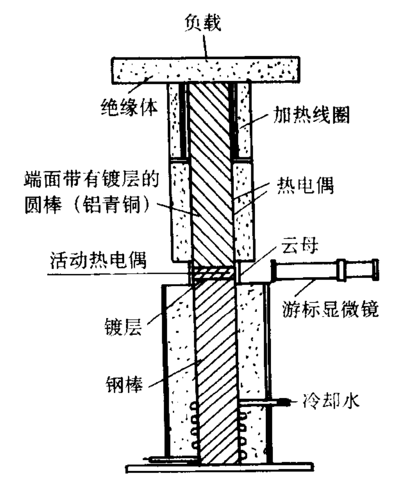


图 16.14-2　涂层导热率的测定法



图 16.14-3 所示为淬火钢棒－碳钢涂层（厚 4.3 mm）－铝青铜棒各位置上的温度测定结果。由图中的曲线可以求出涂层中的温度梯度和涂层与基体边界部温度的不连续性。最终测定结果如表 16.14-2 所示。由表中结果可知，该涂层的热导率仅为碳钢热导率［0.46 J/（cm·s·K）］的几分之一。

粉末式气喷镀法制成的氧化锆镀层（气孔率 15%）其热导率为 0.59［W/（m·K）］，比氧化锆耐火材料本身的热导率要低，如表 16.14-3 所示。这是因为镀层形成层状结构，所以其导热性降低了。

表 16.14-4 和表 16.14-5 分别列出了爆燃式和熔棒式气喷镀法制成的几种镀层的导热率。

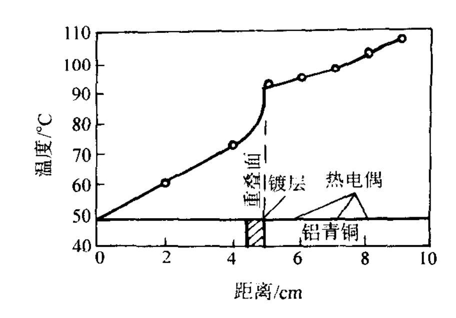


图 16.14-3 棒与镀层的温度分布

表 16.14-2 碳钢与气喷镀层的导热率与基体边界部的接点热阻

试样	试样平均温度/℃	热导率/W·（m·K）$^{-1}$	接点热阻①/cm
4.3 mm 厚的镀层－铝青铜棒	80	7.5	2.0
4.3 mm 厚的镀层－铝青铜棒	170	8.0	2.4
把如上试样进行油浸	170	8.4	1.7
5.3 mm 厚的镀层－铝合金 RR50 棒	80	6.3	0.63

① 铝青铜［导热率：71 W/(m·K)］在热传导中具有同一种热阻的相应长度。

表 16.14-3 氧化锆镀层与氧化锆耐火材料的导热率

W·(m·K)$^{-1}$

密度比	测定温度/℃			
	38	149	260	371
48	—	—	—	0.46
69	—	—	—	0.75
85	—	0.59①	—	—
92	1.67	1.67	1.72	1.76

① 喷镀层。

表 16.14-4 爆燃式喷镀层的导热率

镀层材料	导热率/W·(m·K)$^{-1}$
碳化钨＋9%钴	9.2（20～260℃）
碳化钨＋13%钴	9.2（20～250℃）
碳化钨＋15%钴	9.2（20～260℃）
25%碳化钨＋7%镍＋钨＋碳化铬	6.7（260℃）
85%碳化铬＋15%镍－铬	7.5（260℃）
氧化铝	2.72～2.89
氧化锆	1.0～1.17
锆石（$ZrSiO_4$）	2.18
硅酸铝	3.60
二氧化钛	6.49
氧化铬	2.60
稀土类（50%铈氧化物）	2.89

表 16.14-5 熔棒式喷镀层的导热率

喷镀材料	热导率/W·(m·K)$^{-1}$	气孔率/%
氧化铝	2.72	8～12
氧化锆	1.17	8～12
硅　石	2.8	8～10

2）除上述的以通电线圈作为加热热源的方法外，也可采用等离子喷枪或氧乙炔焰喷枪产生的高温火焰作为加热热源。将试样放在离喷嘴 50～100 mm 处，试样与火焰中心垂直，也可成 40°角。试验过程中保持操作条件恒定和定时检测热流量。试样温度变化的检测，是在试样的背面点焊或紧贴放置一个带底座的热电偶，温度可以在毫伏计上连续记录并绘成曲线。在火焰对试样加热过程中，测定试样温度随时间的变化，一旦达到稳定平衡，即停止试验，一般约需 5 min。通过比较试样温度随时间变化的曲线来评定涂层的绝热性。

3）薄膜的热导率测试有多种方法使用。薄膜的横向热导率测试由于其尺寸限制，可采用激光加热与锁相技术，如金刚石膜热导率的测试。对于亚微米绝热膜则使用超低频热导率测试法简便易行，其原理如图 16.14-4 所示。以基底上附着绝热膜（两层结构）为模型，并以探测界面温度变化为出发点，即在基底表面加热，薄膜表面保持热沉的边界，在超低频调制下，探测绝热膜与基底界面温度，此时，热沉条件下两层膜的热传导公式简化为：

$$K_1 = K_2 \frac{a\ (T_0 - T_1)}{bT_1} \qquad (16.14\text{-}1)$$

T_0 为热源的温度，T_1 为界面的温度，a、K_1 分别为薄膜的厚度与热导率，b、K_2 分别为基底的厚度和热导率。其中 T_0，T_1 皆相对于室温，T_0 可用数字温度表测试，T_1 用铂薄膜电阻探测，为块状基底的热导率，可取公认值或块体实测值。

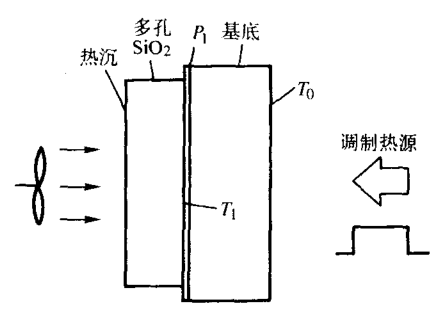


图 16.14-4 超低频热导率测试法原理

编写：李成明（北京科技大学）

参考文献

1 李国英主编．表面工程手册．北京：机械工业出版社，1997

2 曲敬信，汪泓宏主编．表面工程手册．北京：化学工业出版社，1998

3 钱苗根主编．材料表面技术及应用手册．北京：机械工业出版社，1998

4 胡传炘主编．表面处理技术手册．北京：北京工业大学出版社，1997

5 中国机械工程学会热处理专业分会，《热处理手册》编委会．热处理手册：第4卷，热处理质量控制和检验．北京：机械工业出版社，2001

6 全国金属与非金属覆盖层标准化委员会著．覆盖层标准应用手册．北京：中国标准出版社，1999

7 徐滨士，朱绍华等著．表面工程的理论与技术．北京：国防工业出版社，1999

8 左演声，陈文哲，梁伟主编．材料现代分析方法．北京：北京工业大学出版社，2000

9 廖乾初，蓝芬兰著．扫描电镜分析技术与应用．北京：机械工业出版社，1990

10 沈桂琴著．光学金相技术．北京：北京航空航天大学出版社，1992

11 丘平善，王桂芳，郭立伟主编．材料近代分析测试方法实验指导．哈尔滨：哈尔滨工程大学出版社，2001

12 张泰华，杨业敏．纳米硬度技术的发展和应用．力学进展，2002，349～364

13 Graebner J E，Jin S，Kammlott G W et al．Thermal conductivity of diamond thin films，Appl Phys，1992，71（5）：353

14 康青，张良莹，姚熹．亚微米多孔绝热膜的纵向热导率测试．西安交通大学学报，1995，29（9）：78～83